



**M** 2017



# **MÉTODOS DE DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE CARBONO**

**MIGUEL CUNHA PEREIRA DA SILVA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

**ORIENTADORA**

PROFESSORA DOUTORA SÓNIA LUÍSA DOS SANTOS SIMÕES

Porto, junho 2017

<i>CANDIDATO</i>	Miguel Cunha Pereira da Silva	<i>Código</i>	201202759
<i>TÍTULO</i>	Métodos de dispersão e funcionalização de nanopartículas à base de carbono		
<i>DATA</i>	14 de julho de 2017		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do porto – Sala f103 – 10h15		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Professor Doutor Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Doutor Marcos Allan Leite dos Reis	UFPA
	<i>Orientadora</i>	Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões	DEMM/FEUP

# AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Doutora Sónia Luísa dos Santos Simões do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por todo o apoio e acompanhamento que foi determinante para a realização deste trabalho, e por me conseguir tranquilizar nos momentos de maior tensão.

A todos os professores do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, que foram fundamentais ao longo destes 5 anos, e que sem dúvida me prepararam para enfrentar os desafios futuros como engenheiro.

Quero também deixar uma palavra de apreço ao doutorando Omid Emadinia, que sempre se mostrou disponível para me ajudar na parte laboratorial, dando conselhos e dicas valiosas.

Aos meus pais, que sempre primaram pela qualidade da minha formação académica, dando-me oportunidades para enfrentar novos desafios, como o programa Erasmus ou na participação em cursos ou formações extracurriculares, e que sempre estiveram presentes durante todo o percurso.

À minha namorada, pela paciência e pelo incentivo constante, que sem dúvida me motivou para a realização deste trabalho.

Por último, e não menos importante, quero agradecer aos meus amigos que me acompanharam ao longo do curso, com os quais partilhei momentos inesquecíveis e tornaram este percurso maravilhoso.

A todos, o meu sincero obrigado.

## RESUMO

O presente trabalho incide no estudo dos métodos de dispersão e de funcionalização de nanopartículas à base de carbono, nomeadamente, de nanotubos de carbono (CNTs) e grafeno. Estes nanomateriais são excelentes candidatos para serem utilizados como reforço, devido à combinação das suas propriedades únicas com uma densidade extremamente baixa, potenciando assim as propriedades do nanocompósito. No entanto, para que o aumento das propriedades do nanocompósito seja atingido, é necessário garantir a dispersão homogénea do reforço na respetiva matriz, assim como uma boa adesão. Tendo em conta que as nanopartículas à base de carbono possuem interações *Van der Waals* entre si, promovendo a sua aglomeração, o processamento dos nanocompósitos torna-se desafiante, uma vez que as nanopartículas aglomeradas comprometem as propriedades do nanocompósito.

Com o objetivo de estudar, não só a dispersão dos nanotubos de carbono e do grafeno, mas também o dano sofrido com o processo e a estabilidade da dispersão ao longo do tempo, foram investigadas diferentes técnicas de dispersão e de funcionalização, utilizando diferentes solventes e tempos de dispersão. As técnicas de dispersão realizadas foram o banho de ultrassons e a ultrassonicação. A caracterização das dispersões obtidas foi realizada por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e através do registo fotográfico das dispersões, de modo a visualizar a estabilidade das dispersões ao longo do tempo e os efeitos de re-aglomeração e sedimentação.

Os melhores resultados obtidos para a dispersão de CNTs utilizando a técnica de ultrassonicação foram para a sua dispersão em isopropanol durante 15 minutos, e para banho de ultrassons em etilenoglicol durante 10 minutos. No que diz respeito ao grafeno, a melhor dispersão obtida foi em etilenoglicol pelo banho de ultrassons durante 60 minutos. Quanto às dispersões de grafeno realizadas por ultrassonicação, os resultados foram inconclusivos, uma vez que a dispersão em etilenoglicol aparentou ser mais uniforme, contudo a exfoliação foi mais eficiente na dispersão em isopropanol.

**Palavras-chave:** Nanopartículas à base de carbono, nanotubos de carbono, grafeno, aglomerados, dispersão, funcionalização, nanocompósito.

# ABSTRACT

This work focuses on the study of dispersion and functionalization methods of carbon-based nanoparticles, specifically carbon nanotubes (CNTs) and graphene. These nanomaterials are excellent candidates to use as reinforcement due to the combination of their unique properties with an extremely low density, thus enhancing the properties of the nanocomposite. However, to increase the properties of the nanocomposite, it is necessary to ensure the homogeneous dispersion of the reinforcement in the matrix as well as a good adhesion. Considering that the carbon-based nanoparticles have *Van der Waals* interactions among themselves, promoting their agglomeration, the processing of the nanocomposites becomes challenging, since the agglomerated nanoparticles compromise the properties of the nanocomposite.

To study not only the dispersion of carbon nanotubes and graphene, but also the damage suffered by the process and dispersion stability over time, different dispersion and functionalization techniques were investigated using different solvents and dispersion times. The dispersion techniques performed were the ultrasonication bath and ultrasonication horn. The characterization of the dispersions was performed by scanning electron microscopy (SEM) and by photographic recording of the dispersions, to visualize the stability of the dispersions over time and the effects of re-agglomeration and sedimentation.

The best results obtained for the dispersion of CNTs using the ultrasonication horn technique were for their dispersion in isopropanol for 15 minutes, and for ultrasonication bath in ethyleneglycol for 10 minutes. Regarding to graphene, the best dispersion obtained was in ethyleneglycol by ultrasonication bath for 60 minutes. The results obtained for the dispersions of graphene performed with ultrasonication horn were inconclusive, since the dispersion in ethyleneglycol appeared to be more uniform, however the exfoliation was more efficient in the dispersion in isopropanol.

**Key words:** Carbon-based nanoparticles, carbon nanotubes, graphene, agglomerates, dispersion, functionalization, nanocomposite.

# ÍNDICE

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	iv
Abstract .....	v
Lista de Figuras .....	viii
Lista de Tabelas .....	xii
Abreviaturas e Símbolos .....	xiii
1. Introdução .....	1
2. Nanopartículas à Base de Carbono .....	2
2.1. Grafeno .....	3
2.2. Nanotubos de Carbono .....	4
3. Técnicas de Dispersão e Funcionalização de Nanopartículas à Base de Carbono	5
3.1. Técnicas de Dispersão e Funcionalização de Nanotubos de Carbono .....	6
3.1.1. Técnicas de Ultrassons .....	6
3.1.2. Moinho de bolas .....	9
3.1.3. Técnicas de Funcionalização .....	11
3.1.3.1. Funcionalização Química .....	11
3.1.3.2. Funcionalização Física .....	13
3.2. Técnicas de Dispersão e Funcionalização do Grafeno .....	16
3.2.1. Técnicas de Ultrassons .....	16
3.2.2. Moinho de Bolas .....	19
3.2.3. Técnicas de Funcionalização .....	21
3.2.3.1. Funcionalização Química .....	22
3.2.3.2. Funcionalização Física .....	24
4. Materiais e Procedimento Experimental .....	27
4.1. Materiais .....	27

4.2. Procedimento Experimental.....	28
4.2.1. Dispersão de CNTs.....	28
4.2.1.1. Banho de Ultrassons.....	28
4.2.1.2. Ultrassonicação .....	29
2.1.1. Dispersão de Grafeno .....	30
4.3. Técnicas de Caracterização .....	31
5. Resultados e Discussão .....	32
5.1. Técnicas de Dispersão e Funcionalização de CNTs .....	32
5.2. Técnicas de Dispersão e Funcionalização do Grafeno .....	40
4. Conclusões.....	51
5. Trabalhos Futuros.....	52
6. Referências bibliográficas .....	53

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Nanopartículas à base de carbono: (a) fulerenos (0D); (b) nanotubos de carbono (1D); (c) grafeno (2D) [6].....	2
Figura 2 - Estrutura do grafeno. ....	3
Figura 3 - Nanotubos de carbono de camada simples, dupla e múltipla, com as respectivas dimensões. Adaptado de [9, 10]. ....	4
Figura 4 - Imagens SEM da dispersão de CNTs por ultrasonicação durante (a) 15 minutos, (b) 20 minutos, (c) 25 minutos, (d) 30 minutos, (e) 35 minutos e (f) 40 minutos [10]. ....	7
Figura 5 - Evolução do diâmetro exterior dos MWCNTs com o tempo de ultrasonicação, de 15 a 35 minutos [10]. ....	8
Figura 6 - Espectro Raman da dispersão de MWCNTs em etilenoglicol para os vários tempos de dispersão [17]. ....	8
Figura 7 - Imagens TEM de MWCNTs ao longo do tempo de dispersão pelo moinho de bolas: (a) estado inicial; (b) após 10 horas; (c) após 90 horas. Adaptado de [18]. ....	10
Figura 8 - Imagem TEM da dispersão de MWCNTs pelo moinho de bolas durante 1 hora, com pequenas adições de MgO [18]. ....	10
Figura 9 - Fotografias do estado das dispersões de CNTs em água, por ultrasonicação, após 2 meses: (a) com tratamento de oxidação em ácido nítrico; (b) sem tratamento de oxidação. Adaptado de [21]. ....	12
Figura 10 - Evolução da morfologia dos MWCNTs durante o tratamento de oxidação. MWCNTs = 10 mg/ml, HNO <sub>3</sub> = 60% [23]. ....	13
Figura 11 - Dispersão de SWCNTs (0,2%) em água, com 5% de pluronic, após 4 anos [25]. ....	14
Figura 12 - Área total dos aglomerados das várias dispersões de CNTs. Adaptado de [25]. ....	14
Figura 13 - Representação gráfica das energias superficiais dos solventes estudados em função da concentração de grafeno após a centrifugação. Adaptado de [27]. ....	17



Figura 14 - Estudo da re-aglomeração do grafeno, imediatamente após a centrifugação (t=0), 4 semanas depois (t=4) e 5 meses depois (t=5). Adaptado de [27].	18
Figura 15 - Espectros Raman da grafite (1), de um elevado número de camadas (2); poucas camadas (3) e bicamadas (4) [27].	18
Figura 16 - Condutividades elétricas (a preto) e térmicas (a vermelho): (a) após a dispersão; (b) após o recozimento; (c) após o recozimento e compressão mecânica. Adaptado de [28].	20
Figura 17 - Absorção ótica da dispersão de grafeno ao longo de 96 horas. A imagem que está no centro demonstra o efeito de Tyndal [28].	20
Figura 18 - (a) Espectro Raman da grafite e do grafeno obtido pela dispersão no moinho de bolas. (b) ID/IG em função de 1/L [28].	21
Figura 19 - Fotografias do estado da dispersão de óxido de grafeno em água: (a) imediatamente depois da dispersão; (b) 3 meses depois. Adaptado de [32].	22
Figura 20 - Espectros Raman da grafite (a) e do óxido de grafeno (b) [33].	23
Figura 21 - Condutividade elétrica do óxido de grafeno reduzido por HI, HH e HBr, em função do tempo de redução [33].	23
Figura 22 - Dispersão de grafeno em água: (a) com a adição de SDS (200 ppm); (b) sem surfatante [34].	24
Figura 23 - Espectro UV-Visível da dispersão de grafeno em água, com adições de C0890 de: (a) 100 ppm; (b) 200 ppm; (c) 300 ppm; (d) 400ppm. Adaptado de [34].	25
Figura 24 - Imagem SEM dos MWCNTs obtidos pela Fibermax Composites [35].	27
Figura 25 - Imagem SEM dos flocos de grafeno obtidos pelo Graphene Supermarket [36].	27
Figura 26 - Caixa de luvas utilizada na pesagem e manuseamento dos CNTs.	28
Figura 27 - Processo de dispersão de CNTs pelo banho de ultrassons.	29
Figura 28 - Esquema do procedimento adotado para a dispersão dos CNTs por ultrassonicação.	29
Figura 29 - Dispersão de CNTs por ultrassonicação.	30

Figura 30 - Dispersões de CNTs em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante: (a) 5 minutos; (b) 10 minutos; (c) 15 minutos. As zonas assinaladas a vermelho, representam as zonas translúcidas da solução. ....	32
Figura 31 - Imagens SEM das dispersões de CNTs em etilenoglicol por ultrassons: (a) estado inicial; (b) 5 minutos de ultrassons; (c) 10 minutos de ultrassons; (d) 15 minutos de ultrassons. ....	33
Figura 32 - Imagens SEM das dispersões de CNTs em etilenoglicol por ultrassons: (a) estado inicial; (b) 5 minutos de ultrassons; (c) 10 minutos de ultrassons; (d) 15 minutos de ultrassons. As zonas sinaladas a vermelho representam as zonas onde existem uma grande acumulação de CNTs. ....	34
Figura 33 - Evolução do diâmetro exterior dos CNTs com o tempo de dispersão pelo banho de ultrassons, de 5 a 15 minutos. ....	35
Figura 34 - Dispersão de CNTs em etilenoglicol por ultrassons, após 1 mês: (a) 5 minutos; (b) 10 minutos; (c) 15 minutos. ....	36
Figura 35 - Dispersões de CNTs obtidas por ultrassonicação durante 15 minutos em: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol. ....	37
Figura 36 - Imagens SEM das dispersões de CNTs por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) estado inicial; (b) etilenoglicol; (c) isopropanol. ....	37
Figura 37 - Fenómeno de re-aglomeração dos CNTs, resultante do elevado tempo que a gota de etilenoglicol demora a evaporar: (a) fotografia; (b) Imagem SEM. ....	38
Figura 38 - Imagens SEM das dispersões de CNTs em etilenoglicol por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol. ....	39
Figura 39 - Distribuição do tamanho do diâmetro exterior dos CNTs após os tratamentos de dispersão por ultrassonicação em etilenoglicol e em isopropanol. ....	39
Figura 40 - Dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante: (a) 30 minutos; (c) 60 minutos. ....	40
Figura 41 - Imagens SEM das dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons: (a) estado inicial; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos. ....	41
Figura 42 - Imagens SEM das dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons: (a) estado inicial; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos. ....	42
Figura 43 - Multicamadas de grafeno, resultantes da dispersão de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante 30 minutos. ....	43

Figura 44 - Evolução do tamanho dos aglomerados de grafeno ao longo do tempo de dispersão em etilenoglicol, pelo banho de ultrassons. ....	43
Figura 45 - Dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante 30 (a) e 60 minutos (b), após 1 mês. ....	44
Figura 46 - Dispersões do grafeno em NMP pelo banho de ultrassons, durante: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos. ....	45
Figura 47 - Imagens SEM das dispersões de grafeno em NMP, pelo banho de ultrassons: (a) estado inicial; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos. ....	45
Figura 48 - Evolução do tamanho dos aglomerados de grafeno ao longo do tempo de dispersão em NMP, pelo banho de ultrassons. ....	46
Figura 49 - Dispersões de grafeno em NMP, pelo banho de ultrassons, durante 30 (a) e 60 minutos (b), após 1 mês. ....	47
Figura 50 - Dispersões do grafeno após 15 minutos de ultrassonicação em: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol. ....	48
Figura 51 - Imagens SEM das dispersões de grafeno por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) estado inicial; (b) etilenoglicol; (c) isopropanol. ....	48
Figura 52 - Imagens SEM das dispersões de grafeno por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol. ....	49
Figura 53 - Distribuição do tamanho dos aglomerados de grafeno após os tratamentos de dispersão por ultrassonicação em etilenoglicol e em isopropanol. ....	50

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades da fibra Kevlar, fibra de carbono, CNTs e grafeno.....	3
Tabela 2 - Valores da condutividade elétrica dos SWCNTs, no estado inicial e com adições de 3, 6 e 10M de ácido nítrico [22]. ....	12
Tabela 3 - Tabela resumo das várias abordagens para dispersar CNTs. ....	15
Tabela 4 - Solventes com maior concentração de grafeno após a centrifugação. Adaptado de [27]. ....	17
Tabela 5 - Tabela resumo das várias abordagens para dispersar grafeno. ...	26
Tabela 6 - Resumo das condições utilizadas para as dispersões de CNTs e grafeno.....	31
Tabela 7 - Diâmetro médio dos CNTs para os respectivos tempos de dispersão. ....	35
Tabela 8 - Diâmetro médio dos CNTs para as dispersões em etilenoglicol e isopropanol. ....	40
Tabela 9 - Tamanho médio dos aglomerados de grafeno em função do tempo de dispersão.....	44
Tabela 10 - Tamanho médio dos aglomerados de grafeno em função do tempo de dispersão.....	47
Tabela 11 - Tamanho médio dos aglomerados de grafeno para os respectivos solventes.....	50

# ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**CNTs:** *Carbon Nanotubes* / Nanotubos de Carbono;

**SWCNTs:** *Single Wall Carbon Nanotubes* / Nanotubos de Carbono de Camada Simples;

**MWCNTs:** *Multi Walls Carbon Nanotubes* / Nanotubos de Carbono de Múltiplas Camadas;

**SEM:** *Scanning Electron Microscopy* / Microscopia Eletrônica de Varrimento;

**u.a.:** Unidades de Absorvância

**TEM:** *Transmission Electron Microscopy* / Microscopia Eletrônica de Transmissão;

**XRD:** X-Ray Diffraction / Difração de Raios-X;

**NMP:** *N-Methyl-2-pyrrolidone* / N-metil-2-pirrolidona;

**GBL:** *γ-Butyrolactone* / Gama-butirolactona;

**GO:** *Graphene Oxide* / Óxido de grafeno;

**SDS:** *Sodium Dodecyl Sulfate* / Dodecil Sulfato de Sódio;

**CTAB:** *Cetrimonium bromide* / Brometo de Cetiltrimetilamônio;

**CO890:** *Polyoxyethylene (40) Nonylphenyl Ether* / Éter Nonilfenílico de Polioxietileno (40);

**H14N:** *Polycarboxylate H14N* / Policarboxilato H14N;

**ppm:** *Parts per Million* / Partes por Milhão;

**rpm:** *Revolutions per Minute* / Rotações por Minuto.

---

É utilizada a abreviatura em inglês, uma vez que as abreviaturas em português não se encontram vulgarizadas.

# 1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem vindo a assumir um papel de relevo, sobretudo nas últimas décadas, dada a infinidade de potencialidades que apresenta na obtenção de materiais mais resistentes, versáteis e funcionais. Numa sociedade de consumo que vive na voragem da inovação, os desafios lançados à comunidade científica traduziram-se em evidentes avanços ao nível dos equipamentos e das técnicas de processamento e de caracterização que permitiram aos investigadores explorar a manipulação de materiais à escala atómica, com o objetivo de obter sistemas com propriedades significativamente melhores.

As nanopartículas à base de carbono revolucionaram a nanotecnologia, devido às suas propriedades únicas aliadas a uma densidade extremamente reduzida. O vasto conhecimento adquirido até agora, estabelece que o grafeno e os nanotubos de carbono (CNTs) são os materiais que apresentam as propriedades mais interessantes, pelo que se tornam excelentes candidatos para serem utilizados como materiais de reforço, com o objetivo de melhorar as propriedades do nanocompósito [1-3].

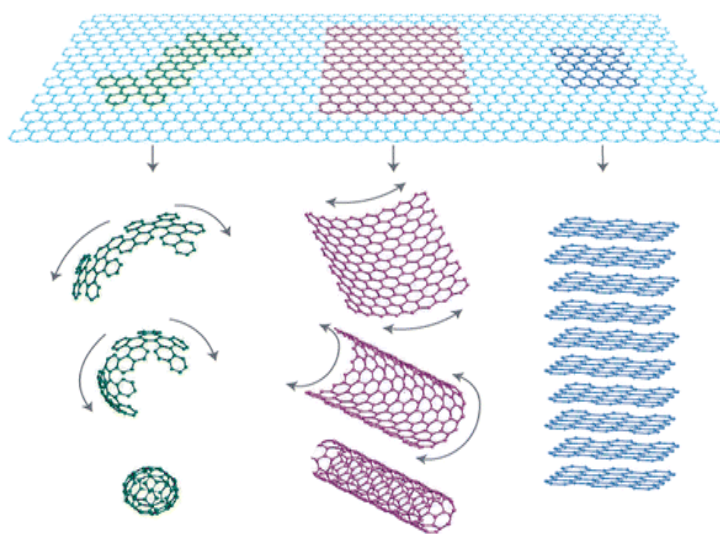
Porém, para que o material de reforço potencie as propriedades do nanocompósito, é necessário respeitar duas condições críticas durante o fabrico do nanocompósito, nomeadamente, promover uma forte interação entre o material de reforço e a matriz, e garantir que a dispersão do material de reforço na matriz seja homogénea e estável. Tais condições são muito desafiadoras, uma vez que as nanopartículas de carbono tendem a aglomerar-se devido às forças atrativas de *Van der Waals* que possuem entre si. De modo a contrariar este efeito, respeitando as condições mencionadas, são utilizados métodos de dispersão e de funcionalização das nanopartículas de carbono [4, 5].

Tendo em conta as vantagens e limitações de cada método de dispersão e de funcionalização, torna-se necessário desenvolver e seleccionar as condições que melhor favoreçam o desempenho do nanocompósito, em função da aplicação pretendida [6].

Assim, o objetivo deste trabalho consiste na aplicação de várias técnicas de dispersão de CNTs e de grafeno, de modo a identificar as condições necessárias para a obtenção de uma dispersão efetiva e estável.

## 2. NANOPARTÍCULAS À BASE DE CARBONO

As nanopartículas à base de carbono podem ser definidas como materiais constituídos única e exclusivamente por átomos de carbono, com pelo menos uma dimensão à escala nanométrica, responsável pela alteração das suas propriedades [7]. Do ponto de vista estrutural, os átomos de carbono possuem ligações covalentes compostas por orbitais híbridas  $sp^2$ , podendo dar origem a nanomateriais de estruturas 2D, como o grafeno, 1D, como os nanotubos de carbono e 0D, como os fulerenos, tal como se pode ver na figura 1 [1, 6].



**Figura 1** - Nanopartículas à base de carbono: (a) fulerenos (0D); (b) nanotubos de carbono (1D); (c) grafeno (2D) [6].

Atualmente, o grafeno e os CNTs são as nanopartículas à base de carbono mais interessantes para o mundo da engenharia, uma vez que possuem propriedades excepcionais, nomeadamente mecânicas, elétricas, térmicas e químicas, aliadas a uma densidade extremamente baixa. Deste modo, estes materiais captaram a atenção de inúmeras indústrias, especialmente a automóvel e aeroespacial, uma vez que a sua aplicação visa a fabricação de nanocompósitos mais leves, capazes de responder às exigências em trabalho, permitindo reduzir drasticamente os consumos energéticos [1, 3]. A tabela 1 apresenta as principais propriedades em que os CNTs e o grafeno se destacam face a outros materiais, como a fibra de carbono e a fibra de Kevlar.

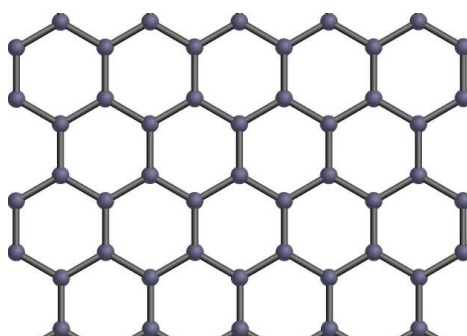
**Tabela 1** - Principais propriedades da fibra Kevlar, fibra de carbono, CNTs e grafeno [8, 9].

Propriedades \ Material	Kevlar	Fibra de Carbono	CNTs	Grafeno
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,44	1,5	1,3–2	2,2
Módulo Elástico (GPa)	120	280–530	1000–1800	1000
Tensão de rotura à tração (GPa)	4,5	1,9–5,7	63	130
Condutividade elétrica (S/m)	Isolante	$4,5 \times 10^5$	$10^6$ – $10^7$	$10^8$
Condutividade térmica (W/m·K)	Isolante	500–1100	6000	5000

No entanto, a aplicação do grafeno e dos CNTs como material de reforço em nanocompósitos é bastante complexa, uma vez que é necessário que as nanopartículas estejam dispersas homogeneamente na matriz e que interajam fortemente com a mesma. Estes requisitos são difíceis de alcançar, dado que estas nanopartículas tendem a formar aglomerados, promovendo uma fraca interação com a matriz e, comprometendo assim, as propriedades do nanocompósito.

## 2.1. GRAFENO

O grafeno é um nanomaterial bidimensional de espessura monoatômica, composto por átomos de carbono dispostos numa rede cristalina hexagonal, tal como se pode observar na figura 2. O grafeno pode ser classificado de acordo com a ligação entre os átomos de carbono nas bordas do plano basal, podendo ter duas configurações distintas: armchair ou zigzag [10].



**Figura 2** - Estrutura do grafeno.

Os átomos de carbono têm hibridização  $sp^2$ , o que significa que estes se encontram fortemente ligados, conferindo excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas. Assim, este nanomaterial torna-se extremamente



versátil, sendo possível aplicar em diversas áreas, como a indústria nanoeletrônica, automóvel, aeroespacial e medicina.

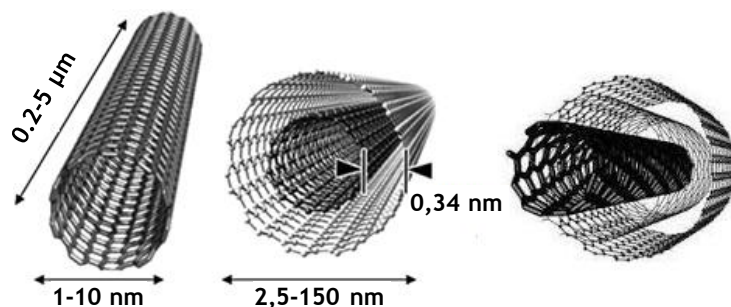
Quanto às propriedades mecânicas, o grafeno pode atingir um módulo de elasticidade de 1 TPa e uma tensão de rotura à tração 130 GPa. No que diz respeito às propriedades elétricas e térmicas o grafeno pode atingir uma condutividade elétrica de  $10^8$  S/m e uma condutividade térmica de 5000 W/m·K [1, 11].

Existem várias formas para se obter este nanomaterial, como a deposição química de vapor, a exfoliação mecânica, a redução do óxido de grafeno e a exfoliação da grafite em solventes orgânicos, sendo este último, o método de produção mais versátil [1].

Contudo, é difícil aplicar o grafeno em nanocompósitos devido à sua aglomeração tendencial, resultante das interações *Van der Waals* que as camadas de grafeno possuem entre si.

## 2.2. NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanotubos de carbono (CNTs) são tubos constituídos por uma ou mais folhas de grafeno enroladas concêntricamente. Podem ser classificados de acordo com o número de camadas de grafeno, sendo os nanotubos de carbono de camada simples (SWCNTs) e de múltiplas camadas (MWCNTs), as designações mais frequentes. A figura 3 apresenta uma representação dos CNTs, com as respectivas dimensões. Do ponto de vista estrutural os CNTs podem ter três configurações distintas, nomeadamente: armchair, zigzag e quirais, dependendo do modo como a folha de grafeno estiver enrolada, ou seja, a forma como os átomos de carbono se encontram ligados.



**Figura 3** - Nanotubos de carbono de camada simples, dupla e múltipla, com as respectivas dimensões. Adaptado de [12, 13].

Os CNTs destacam-se pelas suas propriedades únicas, que resultam da natureza da sua estrutura, que é composta por ligações covalentes  $sp^2$  entre os átomos de carbono. Quanto às propriedades mecânicas, possuem um módulo de elasticidade entre 1 e 1,8 TPa, cerca de 10 a 100 vezes superior ao aço e têm uma resistência de rotura à tração de 63 GPa, cerca de 50 vezes superior ao aço [8]. No que diz respeito às propriedades elétricas, possuem uma condutividade elétrica cerca de 2 vezes superior ao cobre e uma densidade de corrente cerca de 1000 vezes superior. Quanto às propriedades térmicas possuem uma condutividade térmica de 6000 W/m·K, cerca de 3 vezes superior à do diamante [8, 14].

Os métodos de produção mais utilizados na sintetização dos CNTs são a descarga de arco elétrico, a ablação por laser e a deposição química de vapor, sendo este último o método mais utilizado, uma vez que permite a obtenção de CNTs em grande escala [13, 15].

Apesar das potencialidades dos CNTs, a sua aplicação como reforço é bastante complexa, uma vez que possuem forças atrativas de *Van der Waals* entre si, que promovem a sua aglomeração, comprometendo as propriedades do nanocompósito.

### 3. TÉCNICAS DE DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE CARBONO

De modo a combater os problemas associados à aglomeração tendencial do grafeno e dos CNTs, assim como a sua fraca interação com a matriz, são utilizados métodos de dispersão e de funcionalização. Os métodos de dispersão mais utilizados são a ultrassonicação, o moinho de bolas e o agitador mecânico e têm como principal função quebrar os aglomerados das nanopartículas, resultando na sua dispersão. Por outro lado, os métodos de funcionalização, baseiam-se na modificação superficial das nanopartículas, com o objetivo de manter a dispersão estável, e em alguns casos, promover uma forte interação entre as nanopartículas e a matriz. Existem métodos de funcionalização química e física, dependendo do modo como o processo interage com os átomos de carbono à superfície das nanopartículas [13, 16].

É importante realçar que os métodos de dispersão e de funcionalização devem ser sempre conjugados, de modo a que a dispersão das nanopartículas seja mais estável e eficiente [13]. No entanto é necessário considerar o dano que estas técnicas

podem causar, para não comprometer as propriedades extraordinárias destes materiais.

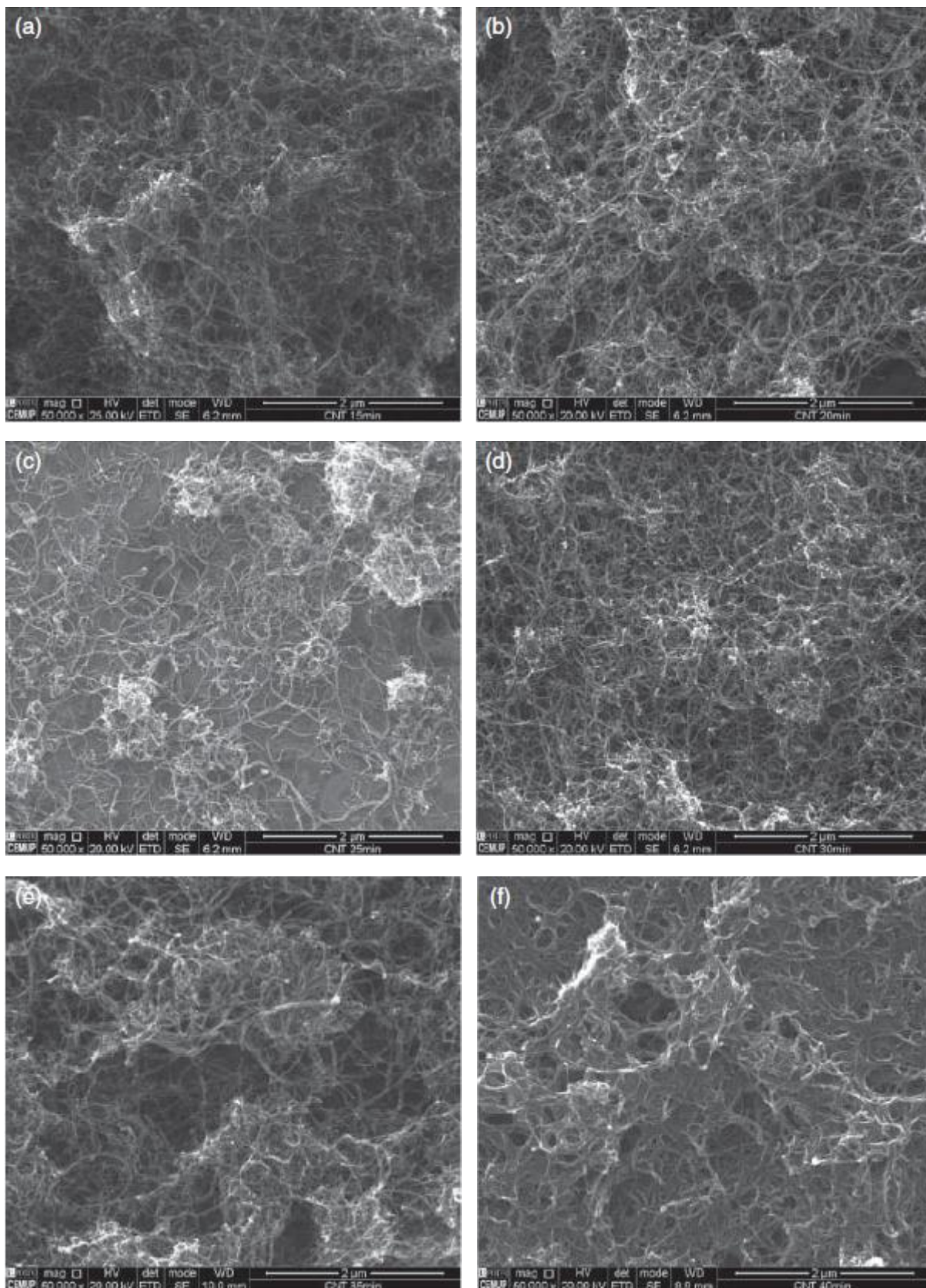
### 3.1. TÉCNICAS DE DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Os CNTs podem ser dispersos por várias técnicas, como o banho de ultrassons, ultrassonicação, moinho de bolas e agitação mecânica, e funcionalizados através de modificações físicas ou químicas. Na secção seguinte, serão apresentadas as técnicas de dispersão e de funcionalização, que permitem obter melhores dispersões de CNTs, tendo sempre em consideração o dano causado na sua estrutura.

#### 3.1.1. TÉCNICAS DE ULTRASSONS

As técnicas de dispersão por ultrassons, tal como o nome sugere, utilizam energia ultrassónica para separar os aglomerados de CNTs contidos numa solução líquida. Com este método pode ocorrer a exfoliação, que consiste na destruição das camadas exteriores dos MWCNTs, resultando na diminuição do diâmetro dos CNTs. Existem duas técnicas de ultrassons para dispersar CNTs: o banho de ultrassons e a ultrassonicação.

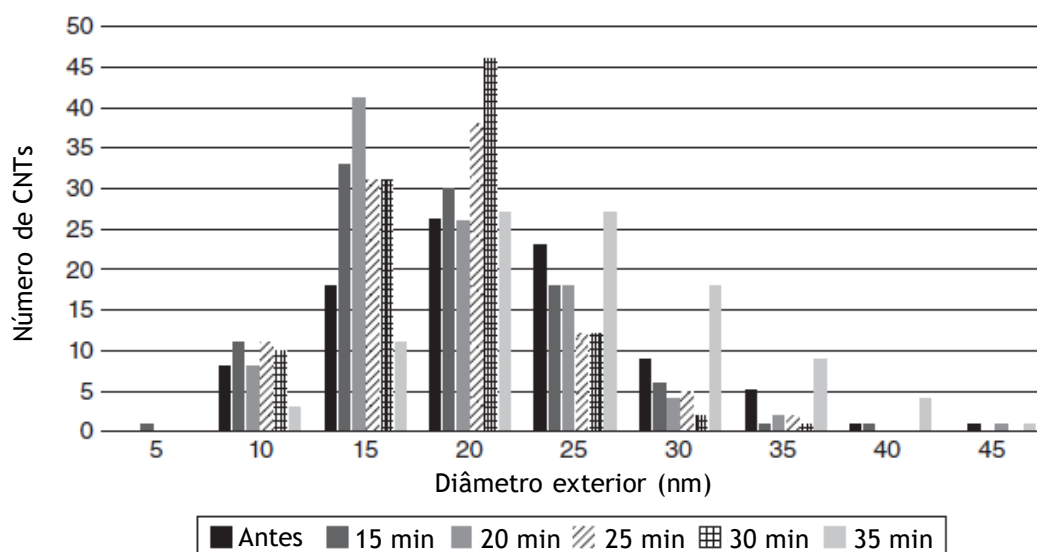
A eficiência e a qualidade da dispersão por ultrassons dependem do grau de exfoliação dos CNTs, que varia conforme a frequência e o tempo de dispersão. Assim, o controlo destes parâmetros deve ser feito, de modo a que a energia fornecida ao sistema seja suficiente para separar os aglomerados de CNTs sem causar danificação dos CNTs [17, 18]. Num trabalho de Simões *et al.* [13], sobre a influência do tempo na qualidade da dispersão, os autores fizeram dispersões de MWCNTs para 15, 20, 25, 30, 35 e 40 minutos de ultrassonicação, e observaram a destruição dos MWCNTs para tempos de dispersão superiores a 25 minutos, tal como se pode ver nas imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) da figura 4.



**Figura 4** - Imagens SEM da dispersão de CNTs por ultrassonicação durante (a) 15 minutos, (b) 20 minutos, (c) 25 minutos, (d) 30 minutos, (e) 35 minutos e (f) 40 minutos [13].

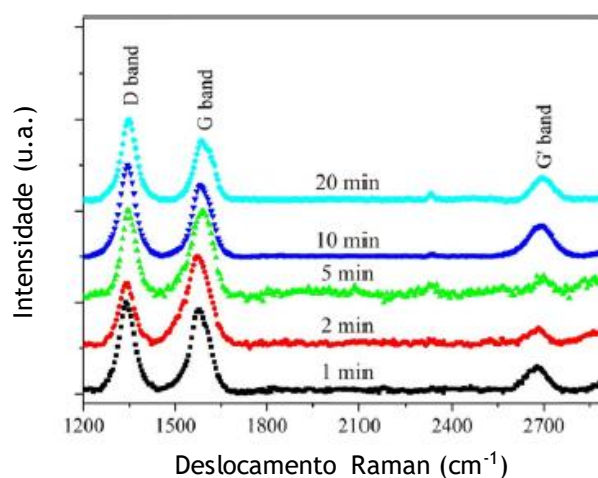
Além disso, os autores estudaram a evolução do diâmetro exterior dos CNTs para os vários tempos de ultrassonicação e verificaram um aumento do número de

CNTs de diâmetros mais elevados, para dispersões a partir dos 30 minutos. Este fenómeno é explicado pela ligação entre os CNTs destruídos [13]. Este estudo encontra-se representado no gráfico da figura 5.



**Figura 5** - Evolução do diâmetro exterior dos MWCNTs com o tempo de ultrasonicação, de 15 a 35 minutos [13].

É ainda frequente o estudo da qualidade das dispersões através da análise do espectro *Raman*. No artigo de Suárez *et al.* [19], foi estudada a dispersão de MWCNTs em etilenoglicol durante 1, 2, 5, 10 e 20 minutos, pelo banho de ultrassons. De modo a identificar o tempo de dispersão ideal (suficiente para separar os aglomerados sem causar danos nos CNTs), os autores recorreram à análise do espectro *Raman* apresentado na figura 6. Esta análise permite identificar a quantidade de defeitos e a presença de carbono amorfo, resultante da destruição da estrutura dos CNTs.

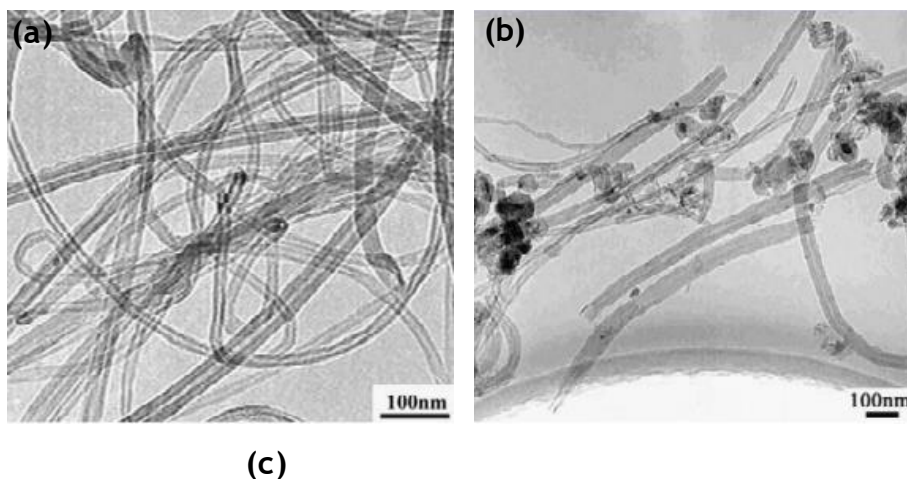


**Figura 6** - Espectro *Raman* da dispersão de MWCNTs em etilenoglicol para os vários tempos de dispersão [19].

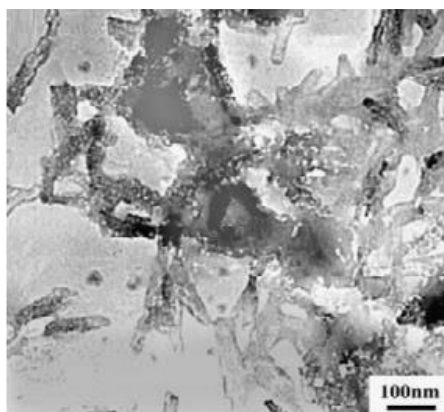
Através da análise dos rácios  $I_D/I_G$  e  $I_{G'}/I_D$ , os autores concluíram que o tempo ideal de dispersão de MWCNTs em etilenoglicol pelo banho de ultrassons é de 10 minutos. Apesar dos MWCNTs das dispersões de 1, 2 e 5 minutos apresentarem menos sinais de destruição, a dispersão dos mesmos ainda não era satisfatória [19].

### 3.1.2. MOINHO DE BOLAS

Além da dispersão por ultrassons para separar os aglomerados de CNTs, também é utilizada a dispersão pelo moinho de bolas. Este tipo de dispersão baseia-se na colisão sucessiva de esferas rígidas para quebrar os aglomerados de CNTs. No entanto, um dos entraves à utilização desta técnica, é o facto das colisões das esferas provocarem a destruição dos CNTs, levando à formação de carbono amorfo. Liu *et al.* [20], num estudo sobre a dispersão de MWCNTs pelo moinho de bolas, observaram a formação de carbono amorfo para tempos elevados de dispersão. A figura 7 (a) apresenta uma imagem de microscopia eletrónica de transmissão (TEM) dos MWCNTs no estado inicial, a figura 7 (b) apresenta MWCNTs dispersos pelo moinho de bolas durante 10 horas e a figura 7 (c) durante 90 horas. É facilmente visível o aparecimento de carbono amorfo para 90 horas de dispersão, tal como se pode observar na figura 7 (c).



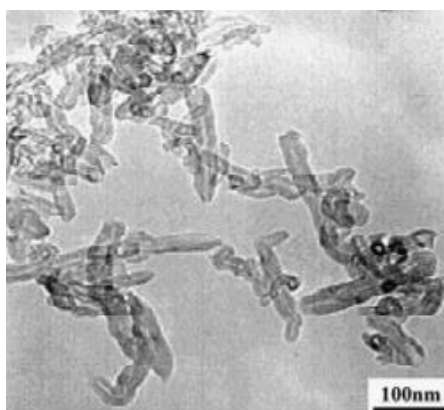




**Figura 7** - Imagens TEM de MWCNTs ao longo do tempo de dispersão pelo moinho de bolas: (a) estado inicial; (b) após 10 horas; (c) após 90 horas. Adaptado de [20].

De modo a reduzir os tempos de dispersão pelo moinho de bolas são frequentemente adicionados pós de óxido de magnésio (MgO). Estes pós promovem uma exfoliação dos CNTs mais efetiva, uma vez que atuam como microesferas, permitindo reduzir drasticamente os tempos de dispersão. Além disso o MgO protege os CNTs do impacto violento com as esferas de maiores dimensões, permitindo reduzir a formação de carbono amorfo e, conseqüentemente, a destruição da estrutura dos CNTs.

Neste mesmo estudo, Liu *et al.* [20] testaram a adição de pós de MgO (na ordem de 1/5 do peso de CNTs), na dispersão de MWCNTs pelo moinho de bolas e verificaram um aumento significativo na eficiência do processo em apenas 1 hora. Após o processo de dispersão, de modo a eliminar o MgO, os autores recorreram a uma solução de HCl:H<sub>2</sub>O. A figura 8 apresenta uma imagem TEM da dispersão obtida.



**Figura 8** - Imagem TEM da dispersão de MWCNTs pelo moinho de bolas durante 1 hora, com pequenas adições de MgO [20].

O comprimento dos MWCNTs é semelhante ao comprimento obtido após 90 horas, no entanto não se verifica a presença de carbono amorfo. Isto comprova a

eficiência da utilização de pós de MgO na dispersão pelo moinho de bolas [20].

No entanto, a técnica de dispersão pelo moinho de bolas provoca uma redução significativa no comprimento dos MWCNTs, afetando as suas propriedades. A redução do comprimento dos MWCNTs é visível através da comparação da figura 7 (a) com a figura 8.

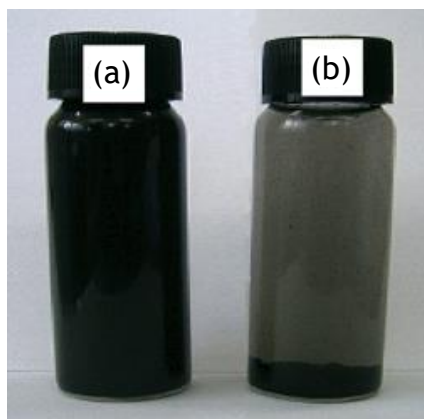
### 3.1.3. TÉCNICAS DE FUNCIONALIZAÇÃO

Apesar dos métodos de dispersão serem eficazes na separação dos aglomerados de CNTs, estes não garantem a estabilidade da dispersão, podendo ocorrer a re-aglomeração dos CNTs pouco tempo após o processo de dispersão. Este fenómeno ocorre, uma vez que o sistema tende a atingir o estado de equilíbrio ao longo do tempo, promovendo a formação das forças atrativas *Van der Waals*. Assim, de modo a retardar o efeito da re-aglomeração dos CNTs é necessário complementar os métodos de dispersão com uma técnica de funcionalização dos CNTs [13, 21]. Seguidamente, serão apresentados os métodos de funcionalização dos CNTs.

#### 3.1.3.1. FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA

A funcionalização química consiste na modificação da superfície dos CNTs e tem como objetivo melhorar a sua compatibilidade química com a respetiva matriz (aumentar a adesão), reduzindo a sua tendência para se aglomerarem. A modificação dos CNTs, dá-se através da ligação covalente entre os átomos de carbono e grupos funcionais. Existem várias técnicas de funcionalização química, como a oxidação, a fluoração, a hidrogenação, a introdução de moléculas poliméricas, entre outros. O método mais utilizado é a oxidação e envolve a utilização de um ácido forte, como o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou nítrico ( $HNO_3$ ), levando à formação de grupos carboxílicos  $COOH$  na superfície dos CNTs. Estes, geram cargas negativas em torno dos CNTs, criando uma estabilidade eletrostática promovendo uma boa dispersão dos CNTs em vários solventes [22]. A figura 9 apresenta o estado de duas dispersões de CNTs em água (concentração de CNTs de 0,01% em massa), durante 15 minutos de ultrassonicação, com (figura 9 (a)) e sem tratamento de oxidação em ácido nítrico (figura 9 (b)), e verifica-se uma elevada estabilidade da dispersão tratada [23].





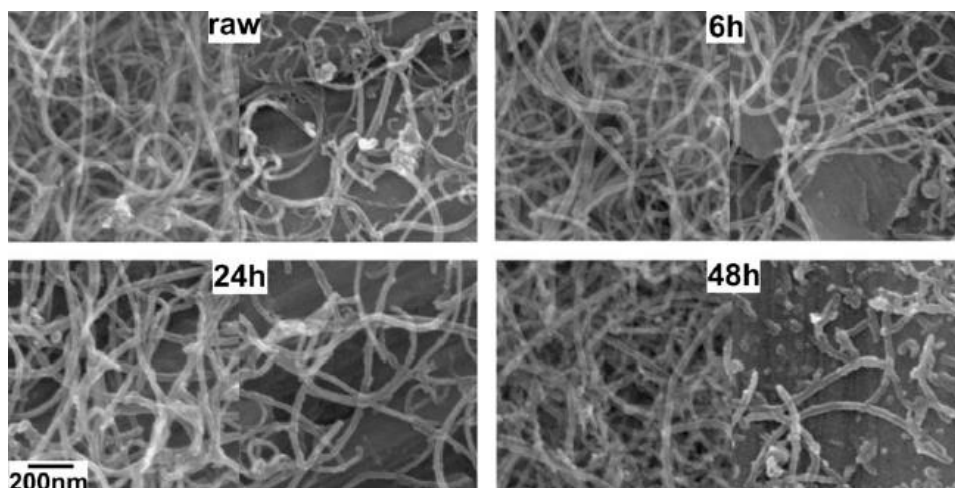
**Figura 9** - Fotografias do estado das dispersões de CNTs em água, por ultrassonicação, após 2 meses: (a) com tratamento de oxidação em ácido nítrico; (b) sem tratamento de oxidação. Adaptado de [23].

No entanto, a ligação covalente criada entre o CNT e o grupo funcional, destrói a hibridização  $sp^2$  dos átomos de carbono, alterando a estrutura dos CNTs e, consequentemente, afetando as suas propriedades, principalmente a condutividade elétrica [6, 13]. Zhang *et al.* [24], testaram funcionalizações químicas, com adições de 3, 6 e 10 M de ácido nítrico e verificaram que, com o aumento da concentração de ácido nítrico, a condutividade elétrica dos SWCNTs reduziu até mais de metade. Os resultados obtidos encontram-se representados na tabela 2.

**Tabela 2** - Valores da condutividade elétrica dos SWCNTs, no estado inicial e com adições de 3, 6 e 10M de ácido nítrico [24].

Amostras	Condutividade elétrica (S/m)
Amostra de controlo	$3,0 \times 10^4$
Filme de SWCNTs com 3 M $HNO_3$	$2,3 \times 10^4$
Filme de SWCNTs com 6 M $HNO_3$	$2,4 \times 10^4$
Filme de SWCNTs com 10 M $HNO_3$	$1,2 \times 10^4$

A figura 10 apresenta imagens SEM relativas ao artigo de Rosca *et al.* [25], onde é facilmente visível a destruição da estrutura dos MWCNTs funcionalizados por oxidação durante 48 horas em ácido nítrico (segundo uma concentração de MWCNTs = 10 mg/ml  $HNO_3$ ).

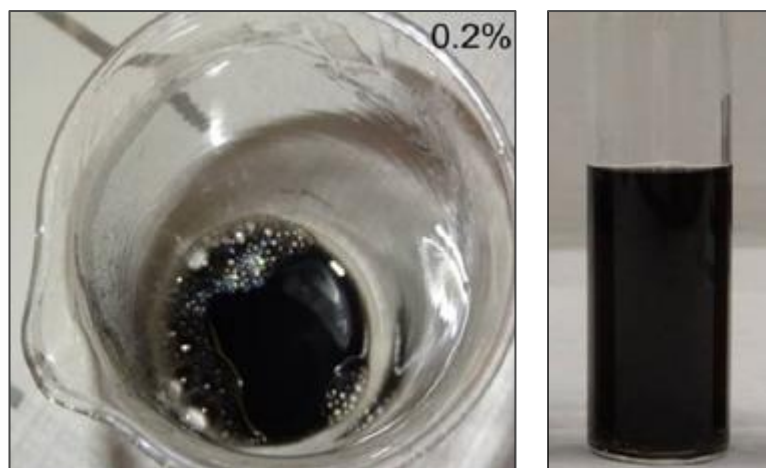


**Figura 10** - Evolução da morfologia dos MWCNTs durante o tratamento de oxidação. MWCNTs = 10 mg/ml, HNO<sub>3</sub> = 60% [25].

A funcionalização química pode ser efetiva na dispersão de CNTs, no entanto provoca um elevado dano na estrutura dos CNTs, levando à diminuição das suas propriedades, especialmente a condutividade elétrica.

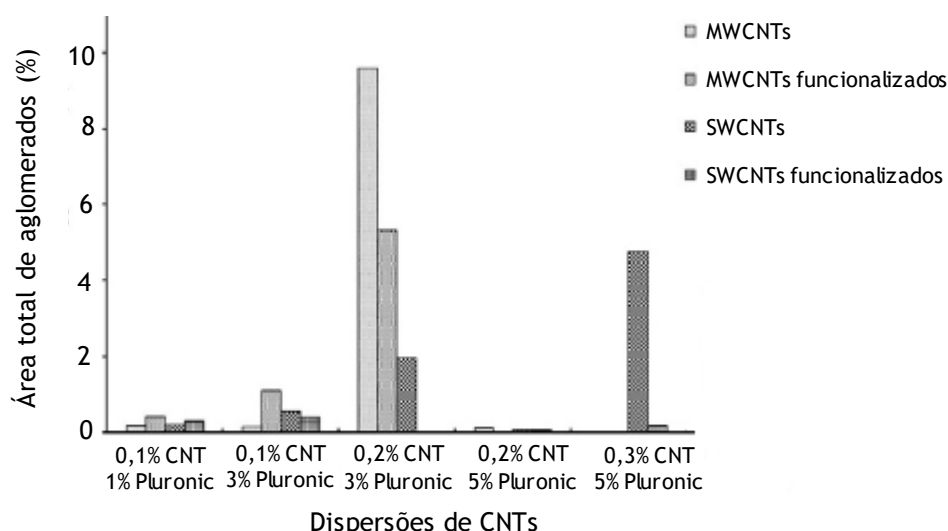
### 3.1.3.2. FUNCIONALIZAÇÃO FÍSICA

A funcionalização física, ao contrário da funcionalização química, é um método não destrutivo, uma vez que não provoca alterações na estrutura dos CNTs, preservando assim as suas propriedades intrínsecas [26]. Este tipo de funcionalização envolve a adsorção de moléculas não covalentes, como surfatantes ou polímeros, na superfície dos CNTs, permitindo estabilizar a sua dispersão em diversos solventes, por longos períodos de tempo. Parveen *et al.* [27], reportaram num estudo que a dispersão, durante 1 hora de ultrassonicação, de SWCNTs (0,2% em massa) em água, com 5% em massa de pluronic (surfatante), se manteve estável durante 4 anos, visto que a concentração de CNTs bem dispersos se conservou ao longo do tempo. A figura 11 apresenta uma imagem dessa dispersão após 4 anos.



**Figura 11** - Dispersão de SWCNTs (0,2%) em água, com 5% de pluronic, após 4 anos [27].

A eficiência do processo de funcionalização física depende essencialmente da concentração de CNTs dispersos e de surfatante (ou outro grupo não covalente) adicionado. Parveen *et al.* [27], demonstraram que diferentes concentrações de CNTs e de surfatante dão origem a dispersões com diferentes estados de aglomeração de CNTs. A figura 12 apresenta um gráfico da área total dos aglomerados, em função das concentrações de CNTs e de surfatante (pluronic) utilizadas.



**Figura 12** - Área total dos aglomerados das várias dispersões de CNTs. Adaptado de [27].

A maior limitação da funcionalização física é o facto da adesão entre os CNTs e os grupos funcionais ser mais fraca do que na funcionalização química, resultando numa transferência de carga pouco eficiente (menor adesão) entre os CNTs e a matriz [2]. Outra desvantagem é o facto de atualmente não existirem métodos eficazes na remoção do surfatante do produto final. Isto trata-se de um problema,

uma vez que o surfatante, apesar de manter a estrutura dos CNTs intacta, isola as suas propriedades, afetando principalmente a condutividade elétrica [28].

A Tabela 3 resume as condições usadas na dispersão do grafeno, assim como as limitações e a estabilidade dos métodos de dispersão enunciados.

**Tabela 3** - Tabela resumo das várias abordagens para dispersar CNTs.

Autor	Condições da Dispersão e funcionalização	Limitações	Estabilidade da Dispersão
Suárez <i>et al.</i> [19]	Banho de ultrassons de MWCNTs com etilenoglicol (0,2 mg/ml) durante 10 min.	Alguns defeitos detetados pelo espectro <i>Raman</i> . $I_D/I_G > I_D/I_G$ (antes da dispersão).	Razoável. A concentração de 0,2 mg/ml foi a que deu origem à solução mais estável.
Liu <i>et al.</i> [20]	Moinho de bolas de MWCNTs com MgO (1:5) durante 1 h.	Praticamente isento de defeitos. Padrão XRD após a dispersão é idêntico ao do estado puro.	—
Zhang <i>et al.</i> [24]	Ultrassonicação de SWCNTs em água destilada (1 mg/ml) com HNO <sub>3</sub> (10M), durante 2 horas.	Alteração da hibridização sp <sup>2</sup> dos átomos de carbono. Condutividade elétrica muito afetada.	—
Jeongwoo <i>et al.</i> [23]	Ultrassonicação de 2g de MWCNTs em 22 ml de HNO <sub>3</sub> , durante 15 minutos. Diluição em 1 l de água destilada.	—	Boa, durante 2 meses.
Parveen <i>et al.</i> [27]	Ultrassonicação de SWCNTs (0,2%) em água com Pluronic (5%) durante 1 hora	Transferência de carga pouco eficiente entre os CNTs e a matriz. Dificuldade na remoção do surfatante.	Excelente, durante 4 anos.

## 3.2. TÉCNICAS DE DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO

Tal como os CNTs, o grafeno pode ser disperso por várias técnicas, como o banho de ultrassons, a ultrassonicação, o moinho de bolas e a agitação mecânica. Além disso, pode ser funcionalizado química ou fisicamente. Geralmente as técnicas de dispersão são feitas em solventes orgânicos, que atuam como agentes de funcionalização física. Na secção seguinte, serão apresentadas as técnicas de dispersão e de funcionalização, que permitem obter melhores dispersões de grafeno, tendo sempre em consideração o dano causado na sua estrutura.

### 3.2.1. TÉCNICAS DE ULTRASSONS

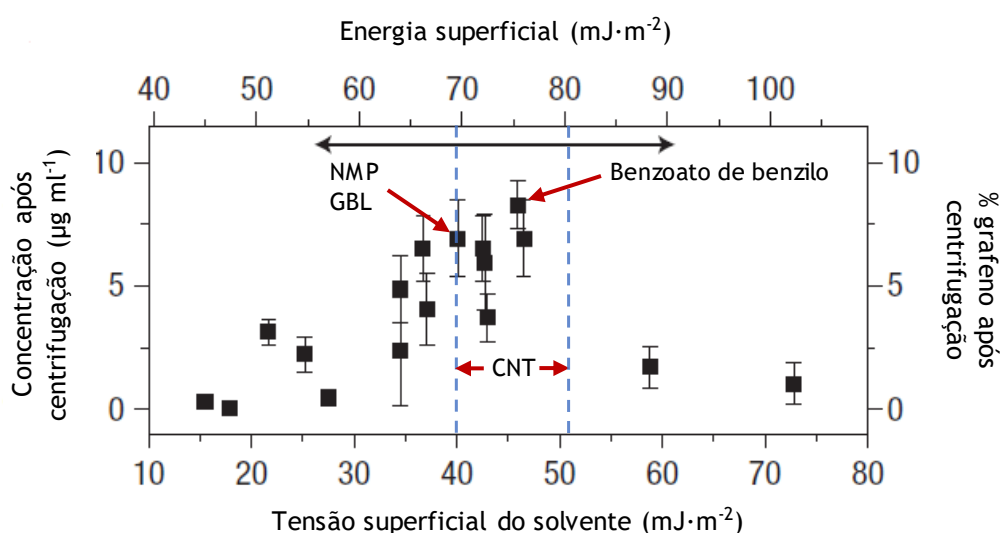
A técnica de ultrassons não só é utilizada para dispersar o grafeno, como também é implementada num dos principais métodos de produção do grafeno, conhecido como exfoliação em fase líquida da grafite. Este método consiste na exfoliação da grafite por ultrassonicação em solventes orgânicos, dando origem a uma solução coloidal de monocamadas de grafeno dispersas [1, 6]. A estabilidade da dispersão é atingida quando o solvente orgânico possui uma energia superficial equivalente à do grafeno, uma vez que ocorre a intercalação entre os fragmentos de grafite gerados pela exfoliação da grafite e as moléculas do solvente [29].

Tal facto foi comprovado por Hernandez *et al.* [29], que testaram a exfoliação de grafite em diversos solventes orgânicos (segundo uma concentração de 0,1 mg/ml), durante 30 minutos pelo banho de ultrassons, e verificaram que as dispersões de grafeno mais estáveis, resultaram da exfoliação da grafite em solventes cuja energia superficial é próxima ao do grafeno. Os solventes mais estáveis foram o Benzoato de benzilo, o N-metil-2-pirrolidona (NMP) e o Gama-butirolactona (GBL), uma vez que foram aqueles que apresentaram concentrações de grafeno mais elevadas, após o processo de centrifugação, que geralmente é feito depois da ultrassonicação de modo a eliminar os agregados de maiores dimensões. Estes dados encontram-se expressos na tabela 4.

**Tabela 4** - Solventes com maior concentração de grafeno após a centrifugação. Adaptado de [29].

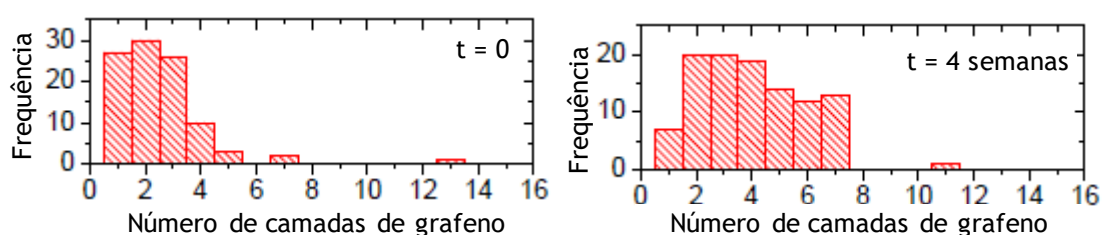
Solvente	Tensão superficial ( $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	% grafeno após CF
Benzoato de benzilo	45,95	8,3
NMP	40,1	7,6
GBL	40,1	7,6

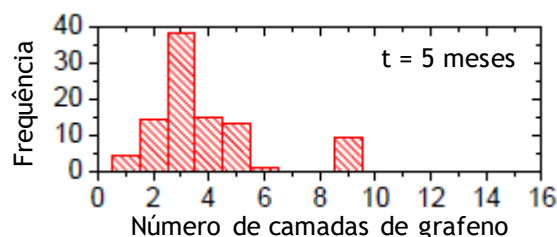
As tensões superficiais de todos os solventes estudados foram convertidas em energia superficial, tendo-se verificado que os solventes da tabela 4 apresentam energias superficiais próximas da do grafeno (que é,  $70\text{--}80 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Isto é visível no gráfico da figura 13.



**Figura 13** - Representação gráfica das energias superficiais dos solventes estudados em função da concentração de grafeno após a centrifugação. Adaptado de [29].

A estabilidade da dispersão do grafeno em solventes orgânicos é bastante razoável, tendo sido investigada pelos mesmos autores, Hernandez *et al.* [29], para períodos até 5 meses. A figura 14 apresenta 3 histogramas, com o número de camadas de grafeno por floco de grafeno, imediatamente após a centrifugação ( $t=0$ ), 4 semanas ( $t=4$ ) e 5 meses depois ( $t=5$ ).

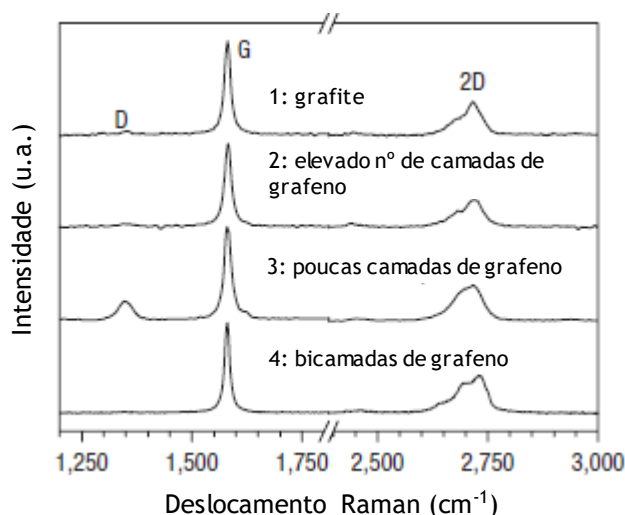




**Figura 14** - Estudo da re-aglomeração do grafeno, imediatamente após a centrifugação ( $t=0$ ), 4 semanas depois ( $t=4$ ) e 5 meses depois ( $t=5$ ). Adaptado de [29].

Apesar de se verificar a re-aglomeração do grafeno, devido à redução do número de mono, bi e tricamadas de grafeno ao longo do tempo, é possível observar que após 5 meses ainda existe grafeno com número reduzido de camadas, pelo que se considera que a estabilidade da dispersão é razoável. Além disso, segundo os autores a re-aglomeração é reversível, sendo possível re-dispersar as nanopartículas pelo banho de ultrassons.

A dispersão de grafeno em solventes orgânicos não provoca danos significativos na estrutura do grafeno. A figura 15 apresenta um espectro *Raman* de uma dispersão de grafeno em NMP, durante 30 minutos pelo banho de ultrassons, e não são visíveis alterações estruturais significativas. No entanto, é importante salientar que para tempos de dispersão excessivos, a destruição do grafeno é inevitável.



**Figura 15** - Espectros *Raman* da grafite (1), de um elevado número de camadas (2); poucas camadas (3) e bicamadas (4) [29].

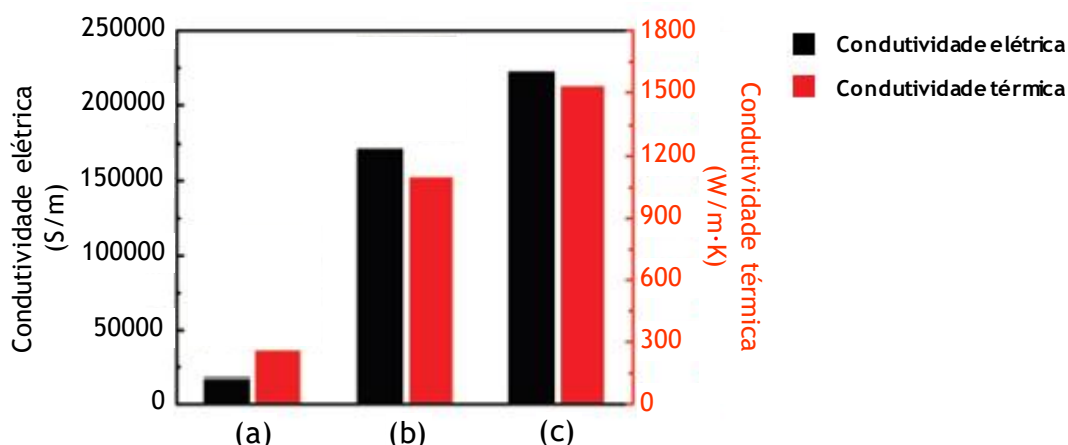
Existe, porém, uma grande limitação na dispersão de grafeno em solventes orgânicos que reside no facto de afetar significativamente a condutividade elétrica do grafeno, devido à presença de resíduos do solvente. De modo a melhorar a condutividade elétrica do grafeno após a dispersão em solventes orgânicos, é

frequente realizar-se um recozimento, com o objetivo de eliminar os resíduos do solvente. Hernanzdez *et al.* [29], realizaram um recozimento a 400 °C, durante 4 horas, sob uma atmosfera de azoto e hidrogénio (Ar/H<sub>2</sub>) e verificaram um aumento da condutividade elétrica do grafeno de 1300 vezes (de 5 S/m, para 6500 S/m). Contudo, segundo os autores, não é possível remover a totalidade do solvente orgânico.

### 3.2.2. MOINHO DE BOLAS

A técnica de dispersão pelo moinho de bolas é igualmente aplicada na dispersão e produção de grafeno em solventes orgânicos. Em relação à técnica de ultrassons, este método tem a vantagem de ter uma reprodutibilidade mais elevada, podendo produzir/dispersar concentrações de grafeno cerca de duas vezes superior, na ordem dos 2,6 mg/ml, tornando-se uma opção viável para as indústrias [30]. Além disso, apesar da dispersão também ser feita em solventes orgânicos, a condutividade elétrica não é tão afetada como no processo de dispersão por ultrassons. No artigo de Teng *et al.* [30], foi estudada a condutividade elétrica do grafeno após o processo de dispersão de grafeno em NMP, pelo moinho de bolas, durante 6 horas, e obtiveram uma condutividade elétrica de cerca de 17000 S/m, sem qualquer tipo de tratamento pós dispersão. Além disso, os autores estudaram a condutividade elétrica do grafeno após um tratamento térmico de recozimento e um processo de compressão mecânica. O recozimento foi feito a 2850 °C, durante 2 horas, sob uma atmosfera de árgon, com o objetivo de eliminar os resíduos de NMP. A compressão mecânica foi feita com uma carga de 30 MPa, com o intuito de aumentar o contacto físico entre as folhas de grafeno, facilitando assim o transporte de eletrões de uma folha de grafeno para as vizinhas. A figura 16 apresenta um gráfico com as condutividades elétricas e térmicas após o processo de dispersão (figura 16 (a)), após o recozimento (figura 16 (b)) e após o recozimento e a compressão mecânica (figura 16 (c)).

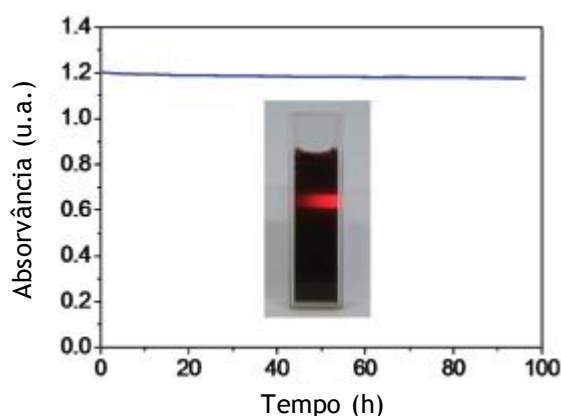




**Figura 16** - Condutividades elétricas (a preto) e térmicas (a vermelho): (a) após a dispersão; (b) após o recozimento; (c) após o recozimento e compressão mecânica. Adaptado de [30].

É claramente visível um aumento significativo da condutividade elétrica, após o recozimento e o processo de compressão mecânica, atingindo um valor de 223100 S/m.

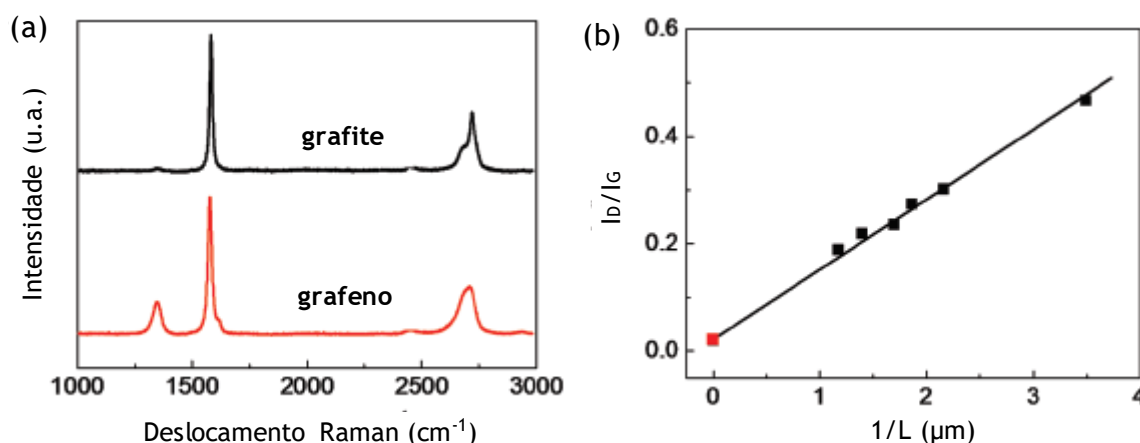
A dispersão de grafeno pelo moinho de bolas apresenta uma boa estabilidade ao longo do tempo. No artigo de Teng *et al.* [30], os autores avaliaram a absorção ótica da solução coloidal, durante 96 horas, e verificaram que esta se mantém constante. Isto significa que a dispersão se manteve estável durante pelo menos 96 horas. Além disso, os autores verificaram o efeito de Tyndal ao incidir um laser na solução coloidal, o que indica que ocorreu uma exfoliação fina. A figura 17 apresenta o espectro da absorção ótica ao longo do tempo e uma fotografia alusiva ao efeito de Tyndal.



**Figura 17** - Absorção ótica da dispersão de grafeno ao longo de 96 horas. A imagem que está no centro demonstra o efeito de Tyndal [30].

Geralmente, o grafeno disperso pelo moinho de bolas não apresenta defeitos no plano basal, no entanto apresenta alguns defeitos nos cantos da folha de grafeno

[30]. Tal foi comprovado por Teng *et al.* [30], que através do espectro *Raman* e de uma imagem TEM do grafeno, criaram um gráfico, com a relação  $I_D/I_G$  (do espectro *Raman*) em função de  $1/L$  (sendo que  $L$  é o comprimento da folha de grafeno medido em TEM), dando origem a uma relação linear. Uma vez que se verifica um aumento linear de  $I_D/I_G$  com a diminuição do comprimento da folha de grafeno, é possível concluir que os defeitos se encontram nos cantos da folha de grafeno e não no plano basal. Na figura 18 encontra-se representado o espectro *Raman* e a relação linear entre  $I_D/I_G$  e  $1/L$ .



**Figura 18** - (a) Espectro *Raman* da grafite e do grafeno obtido pela dispersão no moinho de bolas. (b)  $I_D/I_G$  em função de  $1/L$  [30].

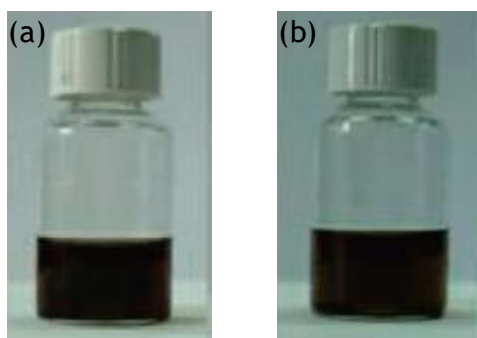
A maior limitação das técnicas de dispersão de grafeno em solventes orgânicos é o facto destes solventes atuarem como agentes de funcionalização física, podendo afetar as propriedades elétricas do grafeno. Além disso, estes solventes possuem um elevado ponto de ebulição e muitos deles são tóxicos, o que dificulta a aplicação do grafeno como material de reforço em nanocompósitos [31, 32].

### 3.2.3. TÉCNICAS DE FUNCIONALIZAÇÃO

Assim como para os CNTs, as técnicas de dispersão do grafeno podem ser associadas à funcionalização, de modo a aumentar as possíveis aplicações deste nanomaterial. Existem inúmeros modos de funcionalizar o grafeno, quimicamente ou fisicamente. Seguidamente serão apresentados os métodos de funcionalização do grafeno.

### 3.2.3.1. FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA

Um dos métodos de funcionalização química mais estudados para modificar a superfície do grafeno é a oxidação do grafeno (GO). Este método consiste na oxidação de pós de grafite com fortes agentes oxidantes, de modo a formar óxido de grafite, que será posteriormente exfoliado por ultrassonicação. O óxido de grafeno resultante deste processo é constituído por folhas de grafeno oxidadas que contêm grupos carboxilos, hidroxilos e epóxidos no seu plano basal, conferindo propriedades hidrofílicas ao nanomaterial. Assim, a presença destes grupos funcionais facilita a dispersão do grafeno em água, dando origem a uma solução coloidal estável [1, 6, 33]. A figura 19 apresenta fotografias da dispersão de óxido de grafeno em água, imediatamente após a dispersão (figura 19 (a)) e 3 semanas depois (figura 19 (b)). É possível observar que a dispersão se manteve estável durante as 3 semanas [34].



**Figura 19** - Fotografias do estado da dispersão de óxido de grafeno em água: (a) imediatamente depois da dispersão; (b) 3 meses depois. Adaptado de [34].

No entanto, a presença de grupos funcionais de oxigénio no óxido de grafeno provoca defeitos na estrutura do grafeno, alterando a hibridização dos átomos de carbono de  $sp^2$  para  $sp^3$ . Como consequência desta alteração, a condutividade elétrica do óxido de grafeno é significativamente afetada, passando a ser isolante ( $10^{-3}$  S/m) [1]. Estes defeitos são facilmente visíveis através da comparação entre os espectros *Raman* da grafite e do óxido de grafeno, respetivamente apresentados na figura 20 [35].

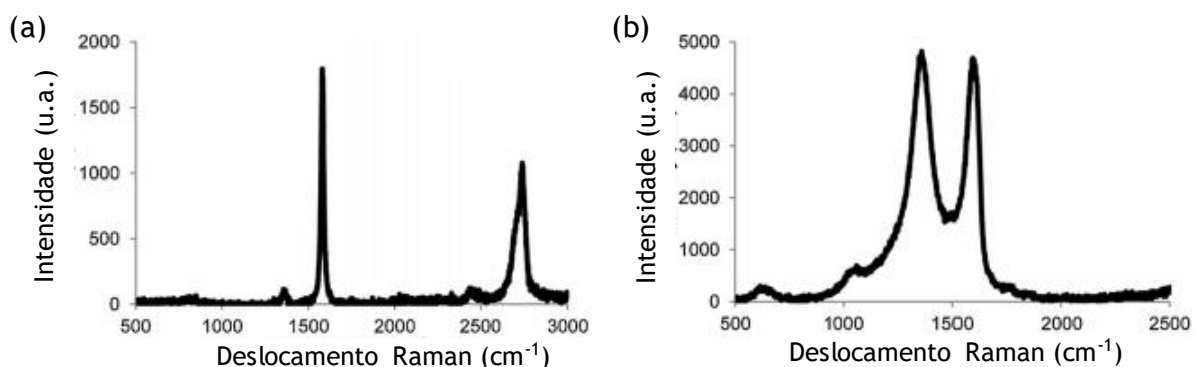


Figura 20 - Espectros *Raman* da grafite (a) e do óxido de grafeno (b) [35].

De modo a recuperar as propriedades elétricas perdidas na oxidação do grafeno, é frequente realizar-se a redução do óxido de grafeno. Este processo envolve a utilização de agentes redutores, ou recozimentos a temperaturas acima dos 1000 °C. Mohan *et al.* [35], num estudo sobre a redução do óxido de grafeno, testaram 3 agentes redutores, utilizando concentrações e tempos de redução diferentes, com o objetivo de identificar as condições que favorecem uma melhor condutividade elétrica. Os agentes redutores testados foram o ácido iodídrico (HI), hidrato de hidrazina (HH) e ácido bromídrico (HBr), com concentrações de 60, 57 e 48% respetivamente. Os tempos de redução foram de 24, 48 e 72 horas. Os autores obtiveram melhores resultados com o HI (C=60%) durante 72 horas, tendo alcançado uma condutividade de 10330 S/m, tal como se pode observar no gráfico da figura 21.

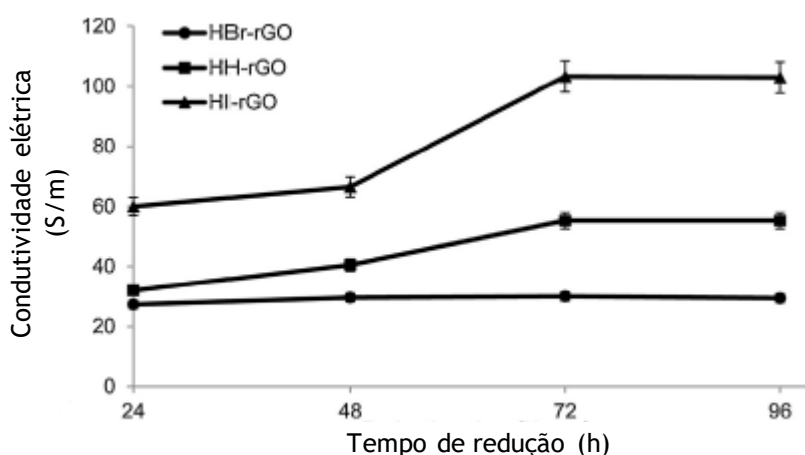


Figura 21 - Condutividade elétrica do óxido de grafeno reduzido por HI, HH e HBr, em função do tempo de redução [35].

Apesar do aumento significativo da condutividade elétrica do óxido de grafeno após a sua redução, este valor (10330 S/m) ainda está longe de alcançar a condutividade do grafeno obtida pelo método de exfoliação da grafite com o moinho de bolas (223100 S/m) [30]. Isto deve-se ao facto da redução do óxido de grafeno

não ser feita na sua totalidade, pelo que permanecem resíduos de oxigénio após o processo de redução. Outra desvantagem da redução do óxido de grafeno é que, geralmente, os agentes redutores são tóxicos [36].

### 3.2.3.2. FUNCIONALIZAÇÃO FÍSICA

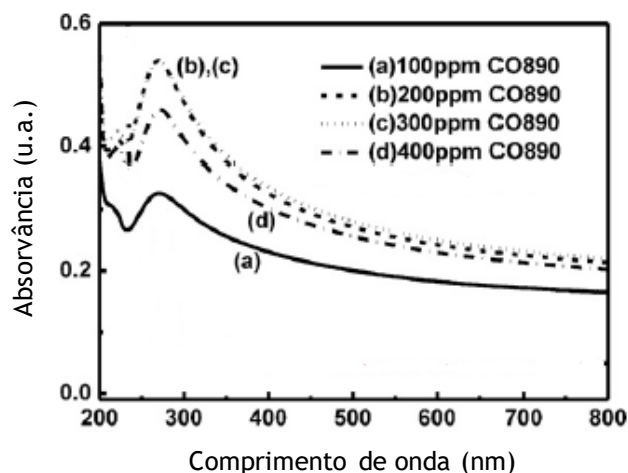
A funcionalização física do grafeno tem a grande vantagem de ser um método não destrutivo, uma vez que as propriedades intrínsecas do grafeno são preservadas após a modificação [6]. Este tipo de funcionalização permite obter dispersões de grafeno estáveis, em solventes orgânicos ou em água, através da adição de grupos não covalentes, como surfatantes ou polímeros. A figura 22 apresenta uma fotografia de duas dispersões de grafeno em água, com (figura 22 (a)) e sem a adição de um surfatante (figura 22 (b)), que neste caso é o SDS [36].



**Figura 22** - Dispersão de grafeno em água: (a) com a adição de SDS (200 ppm); (b) sem surfatante [36].

A eficiência do processo de funcionalização física depende da concentração de surfatante (ou outro grupo não covalente) adicionado. No artigo de Pu *et al.* [36], foram estudadas dispersões de grafeno, utilizando surfatantes diferentes e concentrações diferentes. As dispersões foram feitas em soluções aquosas por ultrassonicação durante 30 minutos. Os surfatantes utilizados foram o brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB), o éter nonilfenílico de polioxietileno (40) (CO890), o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o policarboxilato (H14N), com concentrações de 100, 200, 300 e 400 ppm. Através da análise dos espectros UV-Visível, os autores concluíram que o melhor surfatante é o CO890, uma vez que este possui um pico de absorção maior. Através do espectro UV-Visível da dispersão de grafeno com CO890, da figura 23, os autores concluíram que a melhor concentração de surfatante é de

200-300 ppm. Com esta concentração, a dispersão manteve-se estável pelo menos 60 dias, sem sinais de sedimentação.



**Figura 23** - Espectro UV-Visível da dispersão de grafeno em água, com adições de C0890 de: (a) 100 ppm; (b) 200 ppm; (c) 300 ppm; (d) 400ppm. Adaptado de [36].

Segundo os autores, concentrações elevadas de surfatante levam à re-aglomeração das folhas de grafeno.

A maior limitação da funcionalização física, é o facto da adesão entre o grafeno e os grupos funcionais ser mais fraca do que na funcionalização química, resultando numa transferência de carga pouco eficiente (menor adesão) entre o grafeno e a matriz [2]. Outra desvantagem é o facto de atualmente não existirem métodos eficazes na remoção do surfatante do produto final. Isto trata-se de um problema, uma vez que o surfatante, apesar de manter a estrutura do grafeno intacta, isola as suas propriedades, afetando principalmente a condutividade elétrica [28].

A Tabela 5 resume as condições usadas na dispersão do grafeno, assim como as limitações e a estabilidade dos métodos de dispersão enunciados.

**Tabela 5** - Tabela resumo das várias abordagens para dispersar grafeno.

<b>Autor</b>	<b>Condições da Dispersão e funcionalização</b>	<b>Limitações</b>	<b>Estabilidade da Dispersão</b>
Hernandez <i>et al.</i> [29]	Banho de ultrassons de pós de grafite com NMP (0,1 mg/ml) durante 30 min.	A condutividade elétrica é afetada (5 S/m), no entanto o recozimento aumenta o seu valor cerca de 1300 vezes. NMP possui ponto de ebulição elevado.	Razoável, durante 5 meses.
Teng <i>et al.</i> [30]	Moinho de bolas de grafite com NMP (10 mg/ml) durante 6 h.	Alguns defeitos nos cantos das folhas de grafeno. NMP possui ponto de ebulição elevado.	Boa, durante pelo menos 96 horas.
Paredes <i>et al.</i> [34]	Ultrassonicação do óxido de grafeno em água (0,5 mg/ml) durante 1 h.	Alteração da hibridização $sp^2$ dos átomos de carbono. Condutividade elétrica muito afetada.	Boa, durante 3 semanas.
Mohan <i>et al.</i> [35]	Ultrassonicação do óxido de grafeno em água (0,5 mg/ml) durante 1 h. Redução do óxido de grafeno com HI (60%) durante 72 h.	Apesar de apresentar melhor condutividade elétrica que o óxido de grafeno, ainda não atinge os valores do grafeno.	—
Pu <i>et al.</i> [36]	Ultrassonicação numa solução aquosa de 0,01% de grafeno com 300 ppm de CO890.	Transferência de carga pouco eficiente entre o grafeno e a matriz. Dificuldade na remoção do surfatante.	Boa, durante 60 dias.

O objetivo deste trabalho consiste na aplicação de várias técnicas de dispersão e funcionalização de CNTs e de grafeno, de modo a identificar as condições necessárias para a obtenção de uma dispersão efetiva e estável. Assim, o procedimento experimental adotado foi realizado com base nas técnicas de dispersão e de funcionalização apresentadas na revisão bibliográfica.

## 4. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O objetivo desta dissertação consiste na produção de dispersões de CNTs e de grafeno, utilizando condições diferentes, de modo a identificar os fatores que melhor contribuem para uma dispersão efetiva e estável. Neste capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais adotados.

### 4.1. MATERIAIS

Os CNTs utilizados são de múltiplas camadas (MWCNTs) e foram comprados à empresa *Fibermex Composites*. Possuem um grau de pureza de 93%, diâmetros entre 10 a 40 nm e comprimentos entre 1 a 25  $\mu\text{m}$  [37]. A figura 24 apresenta uma imagem SEM dos MWCNTs comprados.



Figura 24 - Imagem SEM dos MWCNTs obtidos pela *Fibermex Composites* [37].

O grafeno utilizado encontra-se sob a forma de flocos com 60 nm de espessura e com comprimento lateral até 7  $\mu\text{m}$ . Possui um grau de pureza de 98,5% e foi comprado no *Graphene Supermarket* [38]. A figura 25 apresenta uma imagem SEM dos flocos de grafeno comprados.

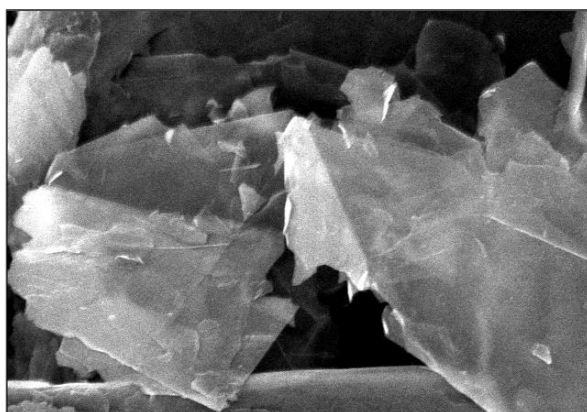


Figura 25 - Imagem SEM dos flocos de grafeno obtidos pelo *Graphene Supermarket* [38].



## 4.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.2.1. DISPERSÃO DE CNTs

Foram feitas dispersões de CNTs utilizando técnicas, solventes e tempos de dispersão diferentes, com o intuito de identificar as condições que mais influenciam a qualidade das dispersões. As técnicas utilizadas foram o banho de ultrassons e a ultrassonicação e os solventes testados foram o etilenoglicol e o isopropanol.

De modo a caracterizar as dispersões obtidas por SEM, após cada dispersão, procedeu-se à extração de uma gota da solução coloidal e à sua colocação num substrato de cobre. Para a eliminação total do solvente, colocou-se o substrato de cobre numa estufa a 90 °C durante 45 minutos. Apesar de terem sido utilizados substratos de cobre, o ideal seria utilizar substratos de quartzo [39].

É de salientar que foram adotadas medidas de segurança durante o manuseamento dos CNTs, pelo que foi utilizada uma caixa de luvas para as pesagens dos CNTs. A figura 26 apresenta o equipamento utilizado.

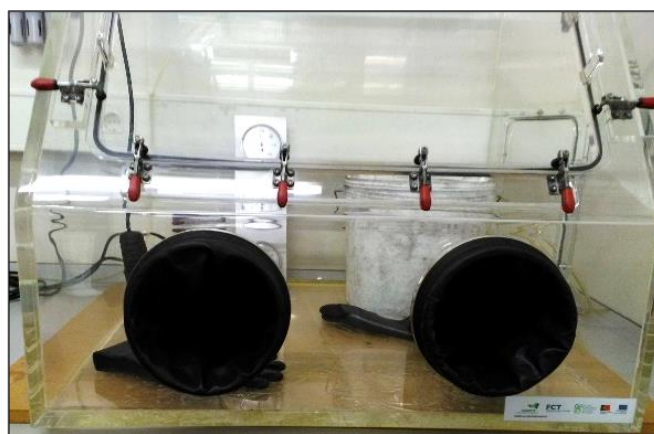


Figura 26 - Caixa de luvas utilizada na pesagem e manuseamento dos CNTs.

#### 4.2.1.1. BANHO DE ULTRASSONS

As dispersões dos CNTs no banho de ultrassons foram feitas em etilenoglicol para tempos de 5, 10 e 15 minutos. A concentração de CNTs utilizada foi escolhida de acordo com o artigo desenvolvido por Suarez *et al.* [19], que estabeleceram que a concentração ideal para dispersar CNTs em etilenoglicol é de 0,2 mg/ml. O banho de ultrassons foi feito no equipamento Sonorex que usa uma frequência 35 kHz. Foram tiradas fotografias imediatamente depois de cada dispersão e 3 semanas após

a dispersão, com o intuito de estudar a estabilidade das dispersões ao longo do tempo. A figura 27 apresenta uma fotografia do processo de dispersão pelo banho de ultrassons.



Figura 27 - Processo de dispersão de CNTs pelo banho de ultrassons.

#### 4.2.1.2. ULTRASSONICAÇÃO

As dispersões por ultrassonicação foram feitas em etilenoglicol e em isopropanol. O tempo de dispersão e a velocidade do ultrassonicador, foram determinados com base no artigo de Simões *et al.* [13], em que obtiveram uma dispersão eficiente para tempos de 15 minutos, a uma velocidade de 20800 rpm. Para efeitos de comparação, a concentração de CNTs utilizada em cada solvente foi a mesma que na dispersão pelo banho de ultrassons (0,2 mg/ml). Todo o procedimento adotado na dispersão de CNTs encontra-se esquematizado na figura 28. A figura 29 apresenta uma fotografia do processo de dispersão por ultrassonicação.

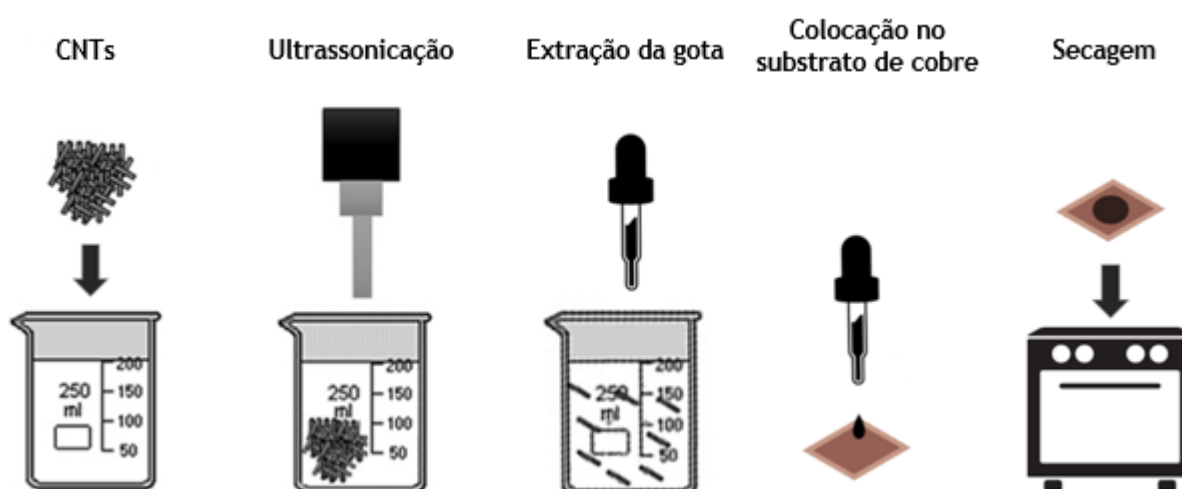


Figura 28 - Esquema do procedimento adotado para a dispersão dos CNTs por ultrassonicação.



Figura 29 - Dispersão de CNTs por ultrassonicação.

### 2.1.1. DISPERSÃO DE GRAFENO

O procedimento adotado para as dispersões de grafeno foi semelhante ao dos CNTs, salvo algumas exceções. Os tempos de dispersão foram superiores aos tempos usados na dispersão de CNTs, uma vez que o estado inicial do grafeno se encontra sob a forma de flocos com mais de 50 folhas de grafeno, sendo necessário mais tempo para que ocorra a sua exfoliação. Assim, os tempos de dispersão testados foram de 30 e 60 minutos para as dispersões no banho de ultrassons. Nas dispersões por ultrassonicação os tempos foram de 15 minutos.

Além disso, foi testada a dispersão de grafeno em NMP, uma vez que este solvente apresenta uma energia superficial semelhante à do grafeno. Tal como Hernandez *et al.* [29] sugeriram, quando o solvente tem uma energia superficial idêntica à do grafeno, a dispersão é mais estável. A dispersão do NMP apenas foi testada pela técnica do banho de ultrassons.

A tabela 6 apresenta um resumo das condições de dispersão adotadas neste trabalho.

**Tabela 6** - Resumo das condições utilizadas para as dispersões de CNTs e grafeno.

Material	Técnica de dispersão	Solvente	Tempo (min)
CNTs	Banho de ultrassons	Etilenoglicol	5
			10
			15
	Ultrassonicação	Etilenoglicol	15
		Isopropanol	15
Grafeno	Banho de ultrassons	Etilenoglicol	30
			60
		NMP	30
			60
	Ultrassonicação	Etilenoglicol	15
		Isopropanol	15

### 4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

De modo a caracterizar as dispersões produzidas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM), uma vez que permite observar a presença de aglomerados, assim como a sua distribuição ao longo do substrato. Além disso, a partir das imagens obtidas com esta técnica, é possível analisar o tamanho das nanopartículas e dos seus aglomerados, através de um software de medição, que, neste trabalho, foi o *ImageJ*. Assim, torna-se possível avaliar a dispersão e o grau de exfoliação das nanopartículas à base de carbono através desta técnica de caracterização.

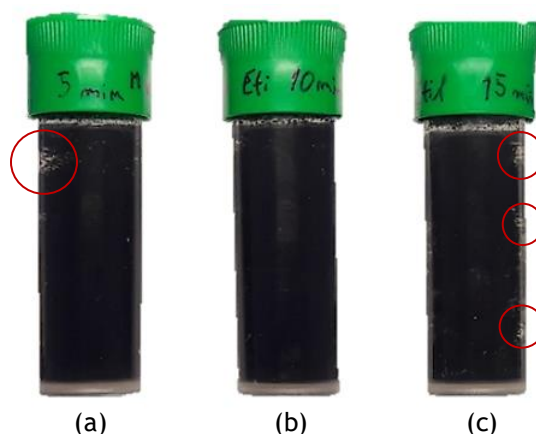
Também foi feita uma caracterização visual, através de um registo fotográfico das dispersões ao longo do tempo, de forma a visualizar o efeito da re-aglomeração e sedimentação dos CNTs e do grafeno.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

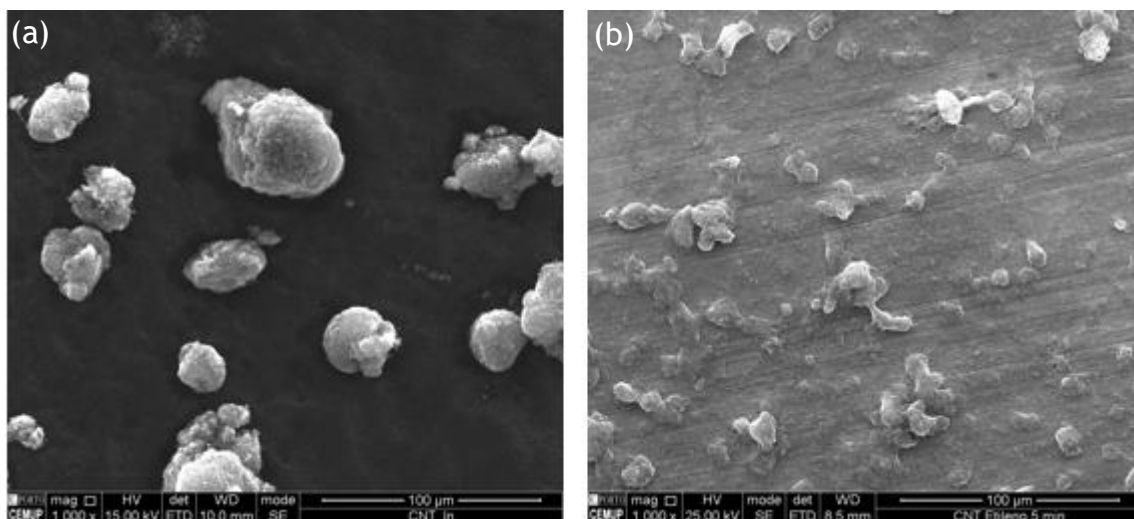
Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pela caracterização visual e pela caracterização SEM das dispersões de CNTs e de grafeno. Este capítulo será dividido em duas partes, sendo a primeira destinada às dispersões dos CNTs e a segunda às dispersões de grafeno.

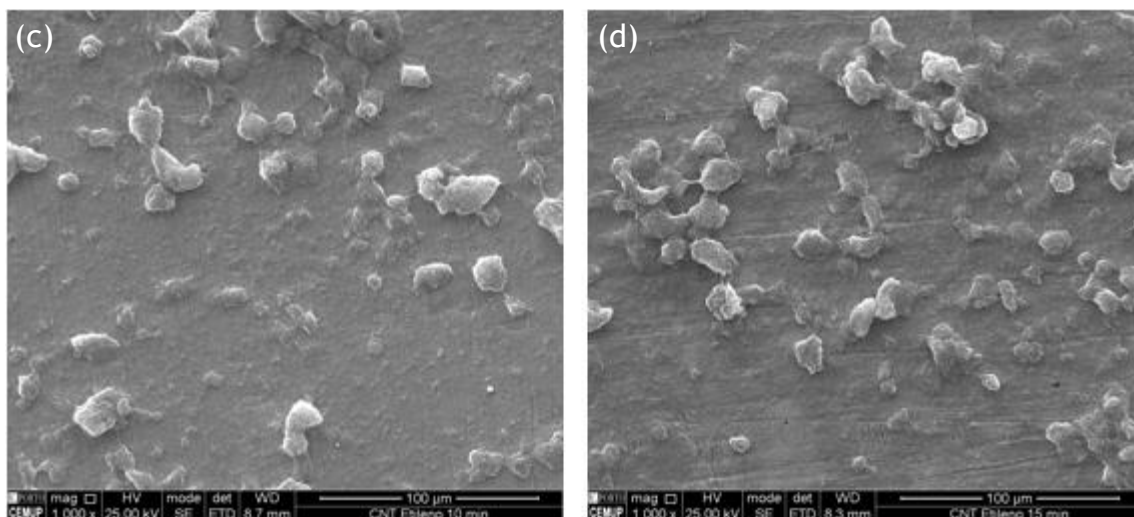
### 5.1. TÉCNICAS DE DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE CNTs

As dispersões dos CNTs em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante 5, 10 e 15 minutos, encontram-se representadas na fotografia da figura 30 e as respectivas imagens SEM na figura 31, sendo que a figura 31 (a) corresponde ao estado inicial dos CNTs.



**Figura 30** - Dispersões de CNTs em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante: (a) 5 minutos; (b) 10 minutos; (c) 15 minutos. As zonas assinaladas a vermelho, representam as zonas translúcidas da solução.



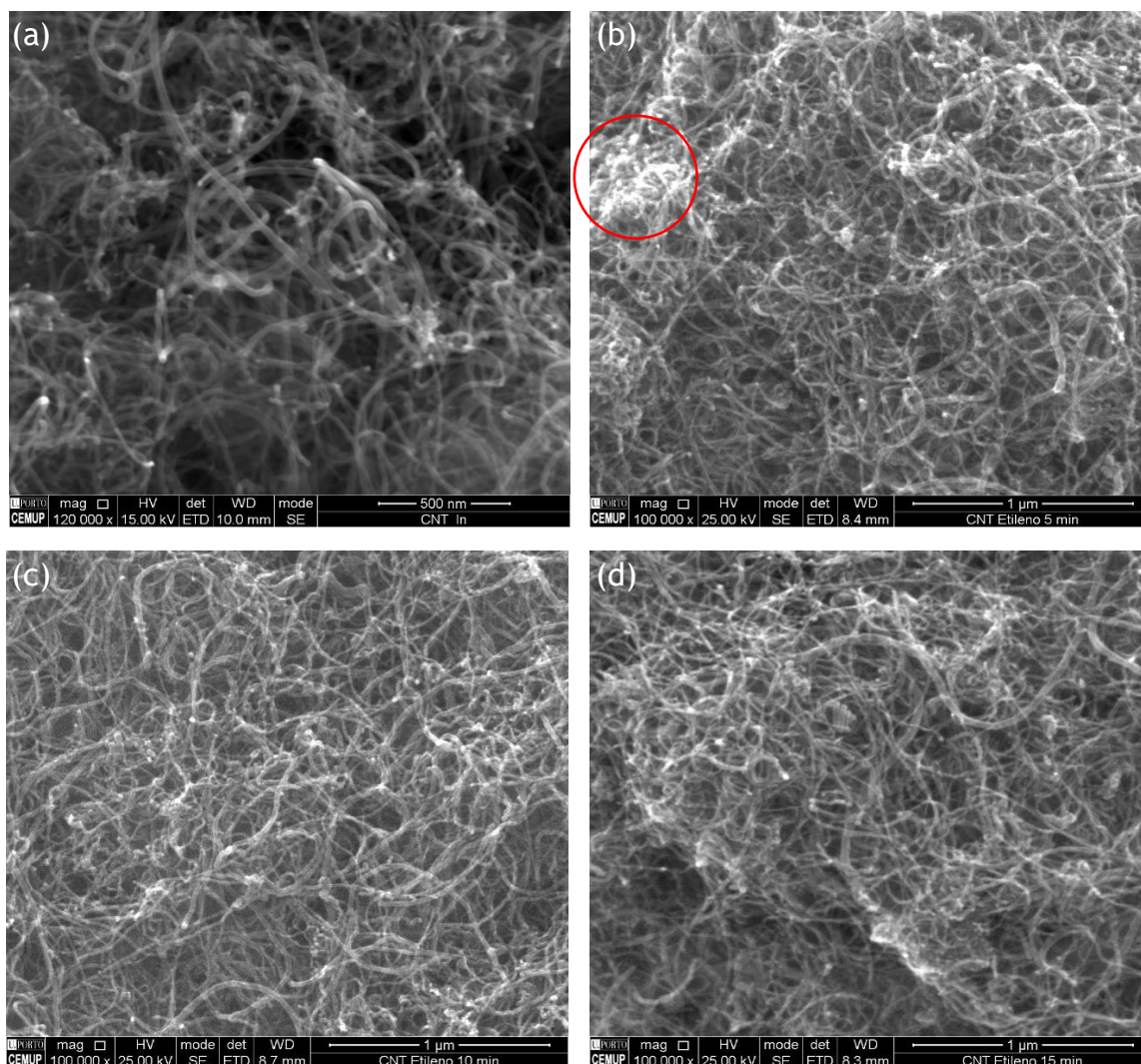


**Figura 31** - Imagens SEM das dispersões de CNTs em etilenoglicol por ultrassons: (a) estado inicial; (b) 5 minutos de ultrassons; (c) 10 minutos de ultrassons; (d) 15 minutos de ultrassons.

É possível observar que, em todos os casos, houve uma dispersão dos CNTs minimamente satisfatória, uma vez que se formaram soluções coloidais de cor preta, praticamente opacas, tal como é visível na figura 30. Apesar de todas as dispersões serem bastante semelhantes, é possível verificar que as dispersões de 5 e de 15 minutos apresentam pequenas zonas translúcidas (assinaladas a vermelho), revelando uma menor densidade de CNTs, o que significa que a dispersão não é totalmente homogênea. Por outro lado, a dispersão de 10 minutos aparenta ser a mais homogênea, uma vez que é uma solução totalmente opaca, bloqueando totalmente a passagem da luz. Quanto às imagens SEM da figura 31, é possível observar que os aglomerados de CNTs existentes após 15 minutos de dispersão, da figura 31 (d), estão mais próximos uns dos outros, comparativamente com as dispersões de 5 e 10 minutos, das figuras 31 (b) e figura 31 (c), respetivamente. Segundo o estudo de Simões *et al.* [13], este fenómeno é explicado pela destruição e ligação dos CNTs com o aumento da exposição à energia ultrassónica.

A figura 32 apresenta as imagens SEM das mesmas dispersões, mas com uma ampliação superior, onde já são visíveis os CNTs que constituem os aglomerados observados nas imagens SEM da figura 31.



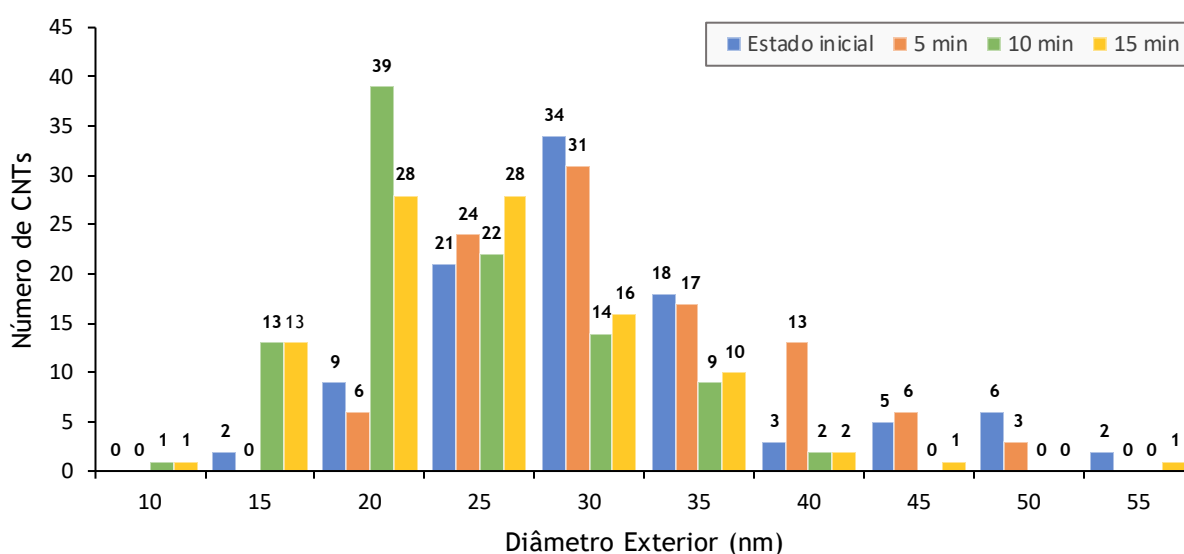


**Figura 32** - Imagens SEM das dispersões de CNTs em etilenoglicol por ultrassons: (a) estado inicial; (b) 5 minutos de ultrassons; (c) 10 minutos de ultrassons; (d) 15 minutos de ultrassons. As zonas sinaladas a vermelho representam as zonas onde existem uma grande acumulação de CNTs.

Pela análise desta figura, é possível observar uma boa dispersão de CNTs após 5 minutos de ultrassons (figura 32 (b)), tendo uma distribuição mais homogênea ao longo do substrato, comparativamente com o estado inicial (figura 32 (a)). Contudo, é observada uma zona com CNTs aglomerados (assinalada a vermelho). Para a dispersão de 10 minutos, observa-se uma distribuição dos CNTs ao longo do substrato, sem aglomerados. Por outro lado, a dispersão de 15 minutos apresenta zonas de maior aglomeração de CNTs. Deduz-se que este fenómeno esteja associado à destruição e ligação dos CNTs com o aumento do tempo de exposição dos CNTs à energia ultrassónica, tal como foi explicado anteriormente. Além disso, esta ampliação permite visualizar uma diminuição do diâmetro exterior dos CNTs entre as dispersões de 5 e de 10 minutos, da figura 32 (b) e figura 32 (c), respetivamente, como consequência da sua exfoliação durante a dispersão. Para 15 minutos de

dispersão (figura 32 (d)) os CNTs já aparentam ser ligeiramente maiores, fruto da ligação dos CNTs destruídos.

De modo a estudar o grau de exfoliação dos CNTs, ao longo do tempo de dispersão, foi feito um estudo da evolução do diâmetro exterior dos CNTs, tal como no artigo de Simões *et al.* [13]. Para tal, fez-se a medição dos diâmetros exteriores dos CNTs de cada dispersão, através das imagens SEM da figura 32. Os dados referentes a este estudo encontram-se apresentados no gráfico da figura 33 e na tabela 7. O diâmetro médio dos CNTs no estado inicial é de  $31 \pm 6$  nm.



**Figura 33** - Evolução do diâmetro exterior dos CNTs com o tempo de dispersão pelo banho de ultrassons, de 5 a 15 minutos.

**Tabela 7** - Diâmetro médio dos CNTs para os respetivos tempos de dispersão.

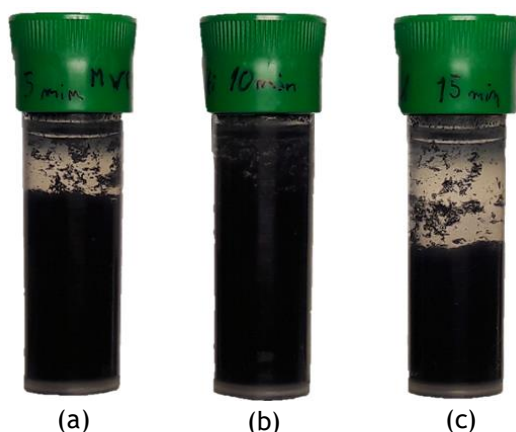
Tempo (minutos)	Diâmetro médio (nm)
5	$30 \pm 7$
10	$22 \pm 7$
15	$23 \pm 7$

Através da análise destes dados, é possível verificar que há uma maior quantidade de CNTs de diâmetro reduzido (até 15 nm) para os tempos de 10 e 15 minutos de dispersão. Em contrapartida, não existem CNTs de diâmetro reduzido (até 15 nm) para a dispersão de 5 minutos, devido à exfoliação reduzida dos CNTs. Isto significa que o grau de exfoliação dos CNTs aumenta ao longo do tempo, tal como foi relatado no artigo de Simões *et al.* [13]. Contudo, verifica-se um aumento da quantidade de CNTs de diâmetro superior para a dispersão de 15 minutos. Assim,



de acordo com a bibliografia, deduz-se que ocorreu a destruição e a ligação dos CNTs, resultando no aumento do seu diâmetro [13].

De modo a estudar a estabilidade das dispersões, estas foram guardadas e armazenadas durante 1 mês, em repouso. A figura 34 apresenta uma fotografia do estado das dispersões após 1 mês do processo de dispersão.



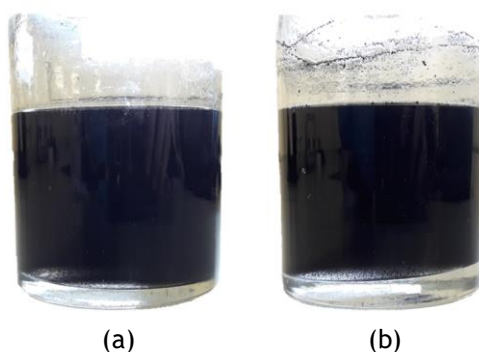
**Figura 34** - Dispersão de CNTs em etilenoglicol por ultrassons, após 1 mês: (a) 5 minutos; (b) 10 minutos; (c) 15 minutos.

Ao longo do tempo de repouso de 1 mês, as soluções de CNTs em etilenoglicol para 5 e 15 minutos de dispersão apresentam sinais evidentes de re-aglomeração e de sedimentação, observando-se aglomerados na zona superior do frasco e uma grande quantidade de CNTs nas zonas inferiores dos frascos. A dispersão de 15 minutos é a que apresenta pior estabilidade, uma vez que a distribuição dos CNTs é menos uniforme do que na dispersão de 5 minutos. Por outro lado, a dispersão de 10 minutos, apresenta uma estabilidade razoável, uma vez que se manteve praticamente homogênea, apresentando uma cor escura e opaca. Além disso, não apresenta grandes sinais de re-aglomeração e de sedimentação.

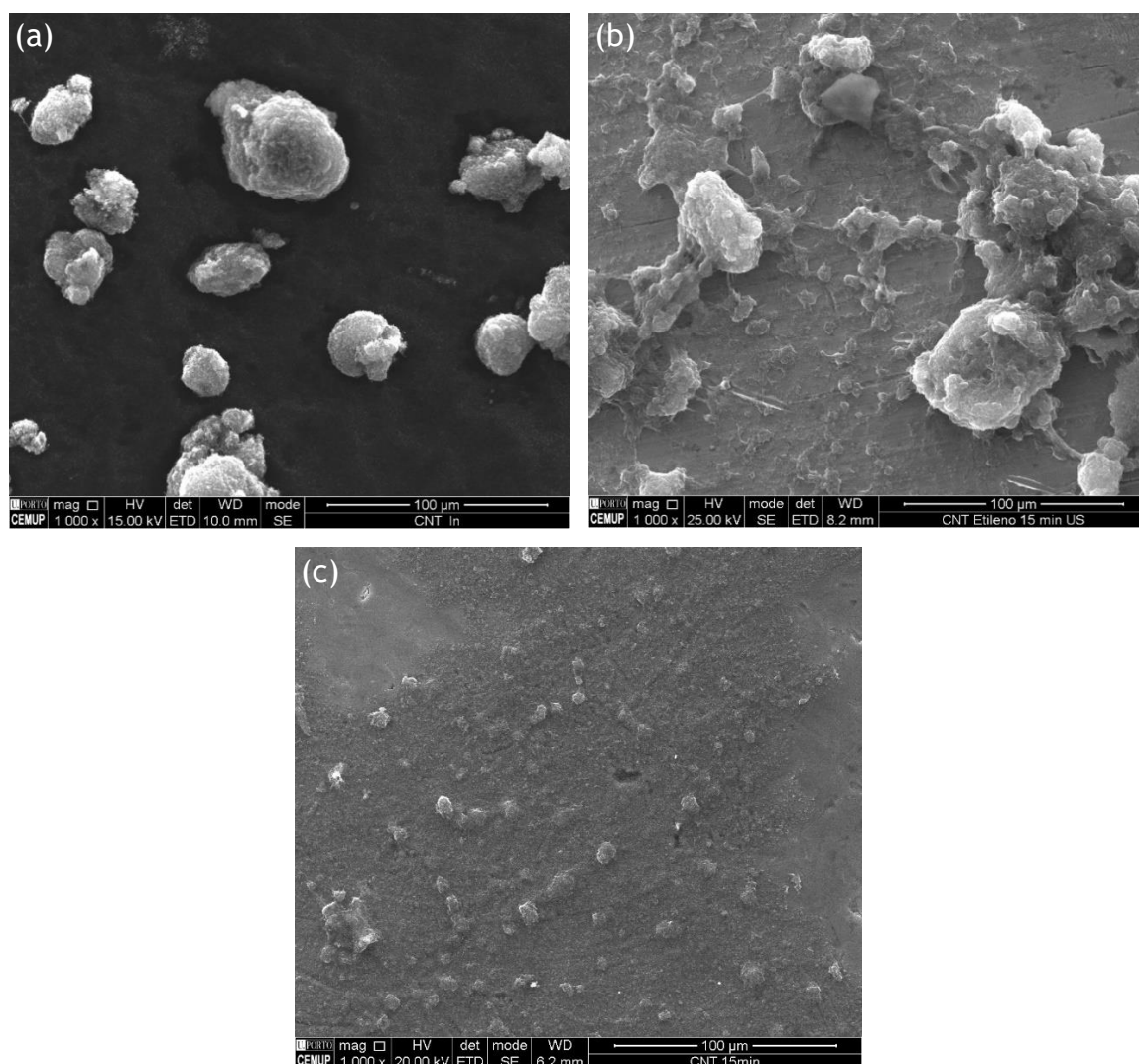
De acordo com as análises feitas a partir das imagens SEM e da caracterização visual feita após os processos de dispersão e 1 mês depois, é possível constatar que o tempo ideal para dispersar CNTs em etilenoglicol, pelo banho de ultrassons, é de 10 minutos. Isto vai ao encontro com o que foi dito por Suarez *et al.* [19], que obtiveram melhores resultados de dispersão de CNTs, segundo estas condições.

Foram também realizados ensaios de dispersão por ultrassonicação, de acordo com as condições apresentadas por Simões *et al.* [13] utilizando dois solventes: etilenoglicol e isopropanol. As dispersões dos CNTs nestes solventes após 15 minutos de ultrassonicação, encontram-se representadas na fotografia da figura 35. A figura

36 apresenta as respectivas imagens SEM, sendo que a figura 36 (a) corresponde ao estado inicial dos CNTs.



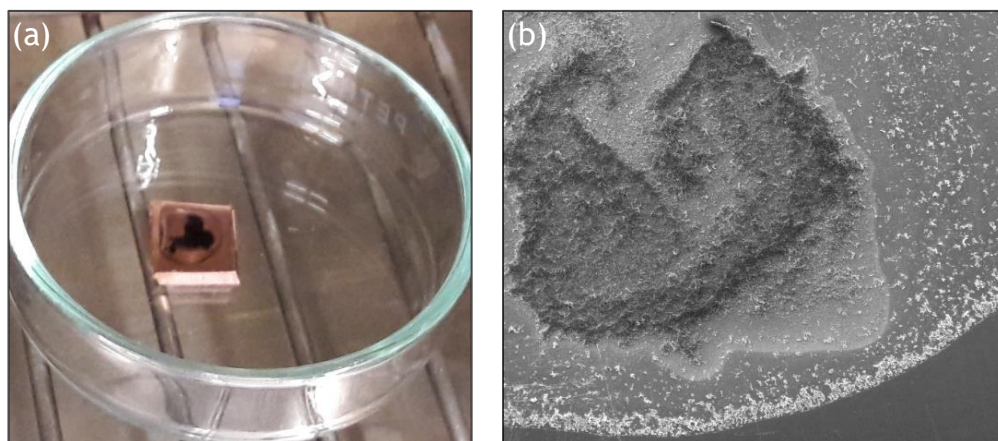
**Figura 35** - Dispersões de CNTs obtidas por ultrassonicação durante 15 minutos em: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol.



**Figura 36** - Imagens SEM das dispersões de CNTs por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) estado inicial; (b) etilenoglicol; (c) isopropanol.

É possível verificar que a dispersão dos CNTs é homogênea em ambos os solventes e aparenta ser efetiva, uma vez que ambas as soluções apresentam uma

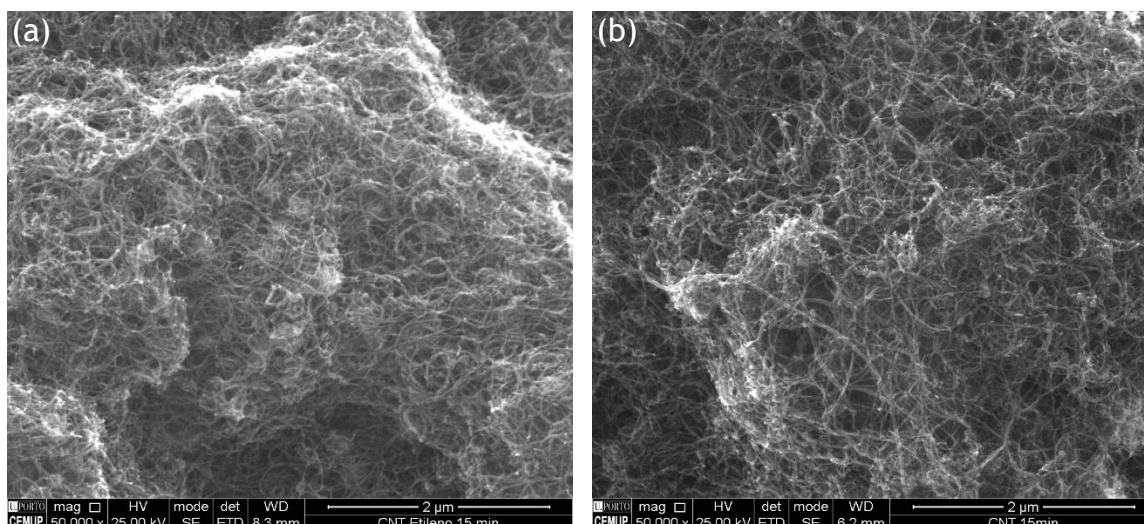
cor escura e opaca ao longo de toda a solução. No entanto, a imagem SEM da dispersão de CNTs em etilenoglicol da figura 36 (b) sugere precisamente o contrário, pois apesar de ter aglomerados de menores dimensões, apresenta uma quantidade significativa de aglomerados de grandes dimensões, semelhantes aos do estado inicial. Esta incongruência de resultados pode estar relacionada com o elevado ponto de fusão do etilenoglicol, pelo que, o tempo que a gota depositada no substrato de cobre demorou a evaporar (mesmo dentro da estufa) pode ter sido suficiente para re-aglomerar os CNTs. A figura 37 (a) apresenta uma fotografia do substrato de cobre após 20 minutos no interior da estufa, onde se verificam aglomerados de CNTs na parte superior da gota. Na figura 37 (b) é facilmente visível este fenómeno através de uma imagem SEM, de baixa ampliação. Deste modo, os resultados SEM podem ter sido adulterados.



**Figura 37** - Fenómeno de re-aglomeração dos CNTs, resultante do elevado tempo que a gota de etilenoglicol demora a evaporar: (a) fotografia; (b) Imagem SEM.

Continuando com a análise das imagens SEM da figura 36, constata-se que a dispersão de CNTs em isopropanol da figura 36 (c), apresenta sinais claros de uma boa dispersão, uma vez que os aglomerados não só sofreram uma redução drástica no seu tamanho, comparativamente com o estado inicial (figura 36 (a)), como também se encontram bem distribuídos ao longo do substrato.

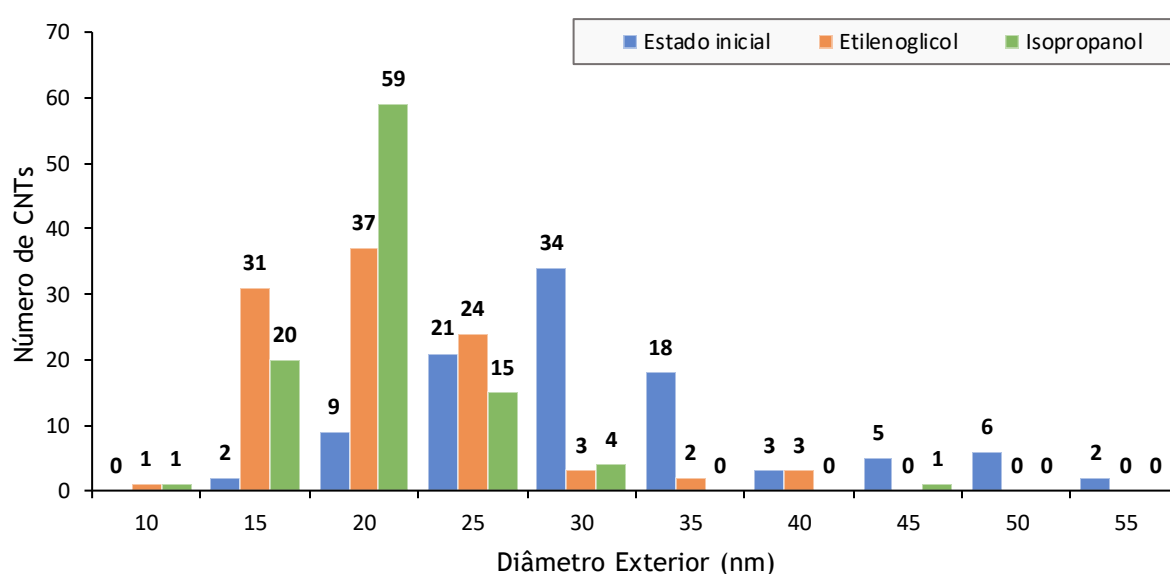
De modo a obter informações mais detalhadas acerca das dispersões de CNTs por ultrassonicação, a figura 38 apresenta imagens SEM das mesmas dispersões com uma ampliação superior.



**Figura 38** - Imagens SEM das dispersões de CNTs em etilenoglicol por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol.

Pela análise destas imagens, é possível verificar que a dispersão de CNTs em isopropanol (figura 38 (b)) é mais homogênea do que em etilenoglicol, o que naturalmente seria de esperar, tendo em conta os resultados visualizados na figura anterior.

De modo a estudar o grau de exfoliação induzido pela técnica de ultrassonicação nos dois solventes, foi feito um estudo estatístico com as distribuições do tamanho do diâmetro exterior dos CNTs, após os tratamentos de dispersão em etilenoglicol e isopropanol. Os dados referentes a este estudo encontram-se apresentados no gráfico da figura 39 e na tabela 8.



**Figura 39** - Distribuição do tamanho do diâmetro exterior dos CNTs após os tratamentos de dispersão por ultrassonicação em etilenoglicol e em isopropanol.

**Tabela 8** - Diâmetro médio dos CNTs para as dispersões em etilenoglicol e isopropanol.

Solvente	Tamanho médio (nm)
Etilenoglicol	$19 \pm 6$
Isopropanol	$18 \pm 4$

Através da análise destes dados é possível verificar que a dispersão em isopropanol tem uma maior quantidade de CNTs de diâmetro reduzido (até 20 nm), cerca de 80 CNTs (em 100), enquanto que a dispersão em etilenoglicol tem cerca de 69 CNTs (em 100). Além disso, o diâmetro médio dos CNTs para a dispersão em isopropanol é menor. Assim é possível constatar que a dispersão por ultrassonicação em isopropanol apresenta melhores resultados de exfoliação e de dispersão.

Os melhores resultados obtidos com a técnica do banho de ultrassons, foram para as dispersões de CNTs em etilenoglicol durante 10 minutos. Com a técnica de ultrassonicação, a melhor dispersão de CNTs foi em isopropanol durante 15 minutos.

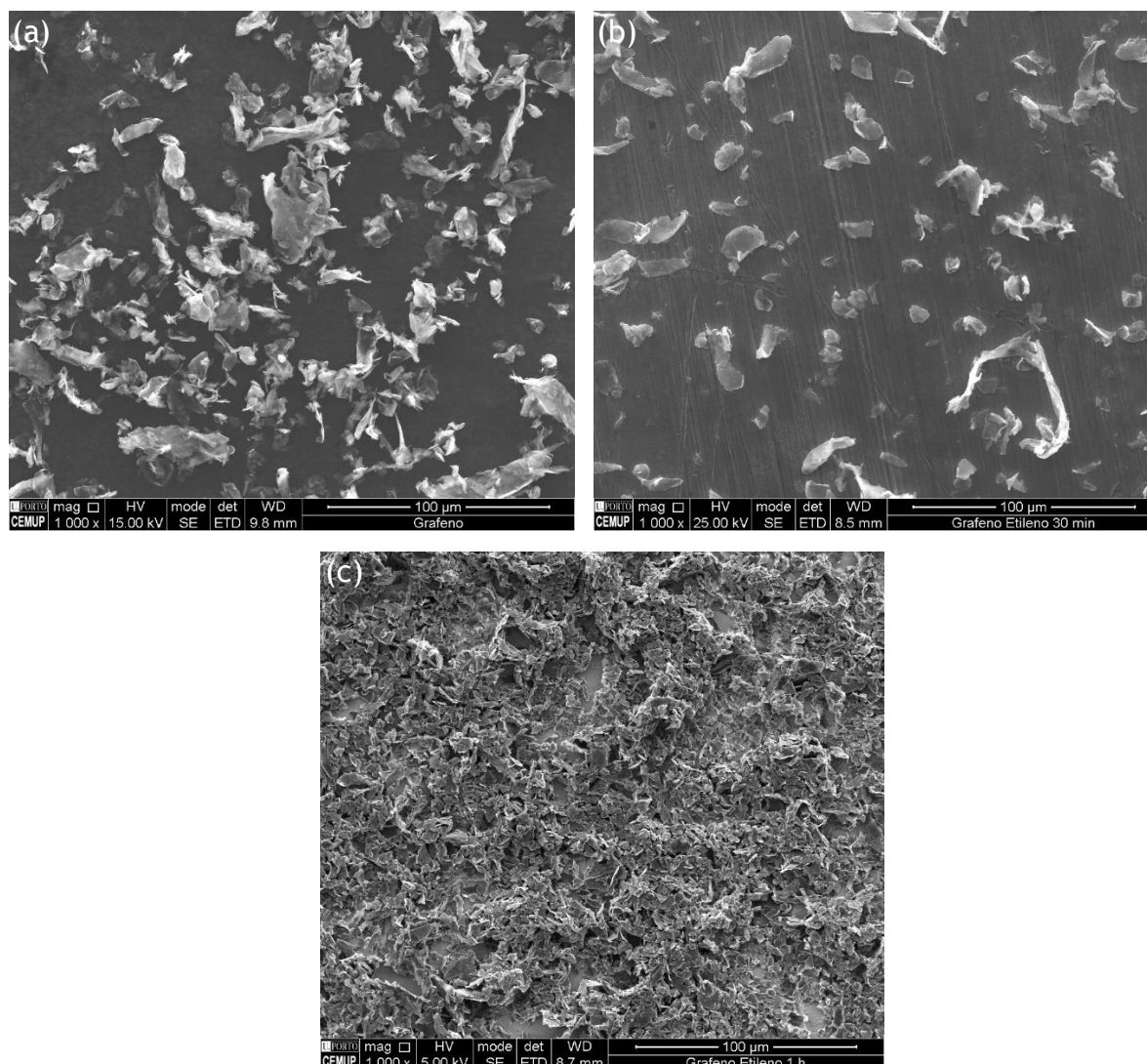
## 5.2. TÉCNICAS DE DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO

As dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante 30 e 60 minutos, encontram-se representadas na fotografia da figura 40 (a) e figura 40 (b), respetivamente. A figura 41 apresenta as respetivas imagens SEM, sendo que a figura 41 (a) corresponde ao estado inicial do grafeno.



**Figura 40** - Dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos.





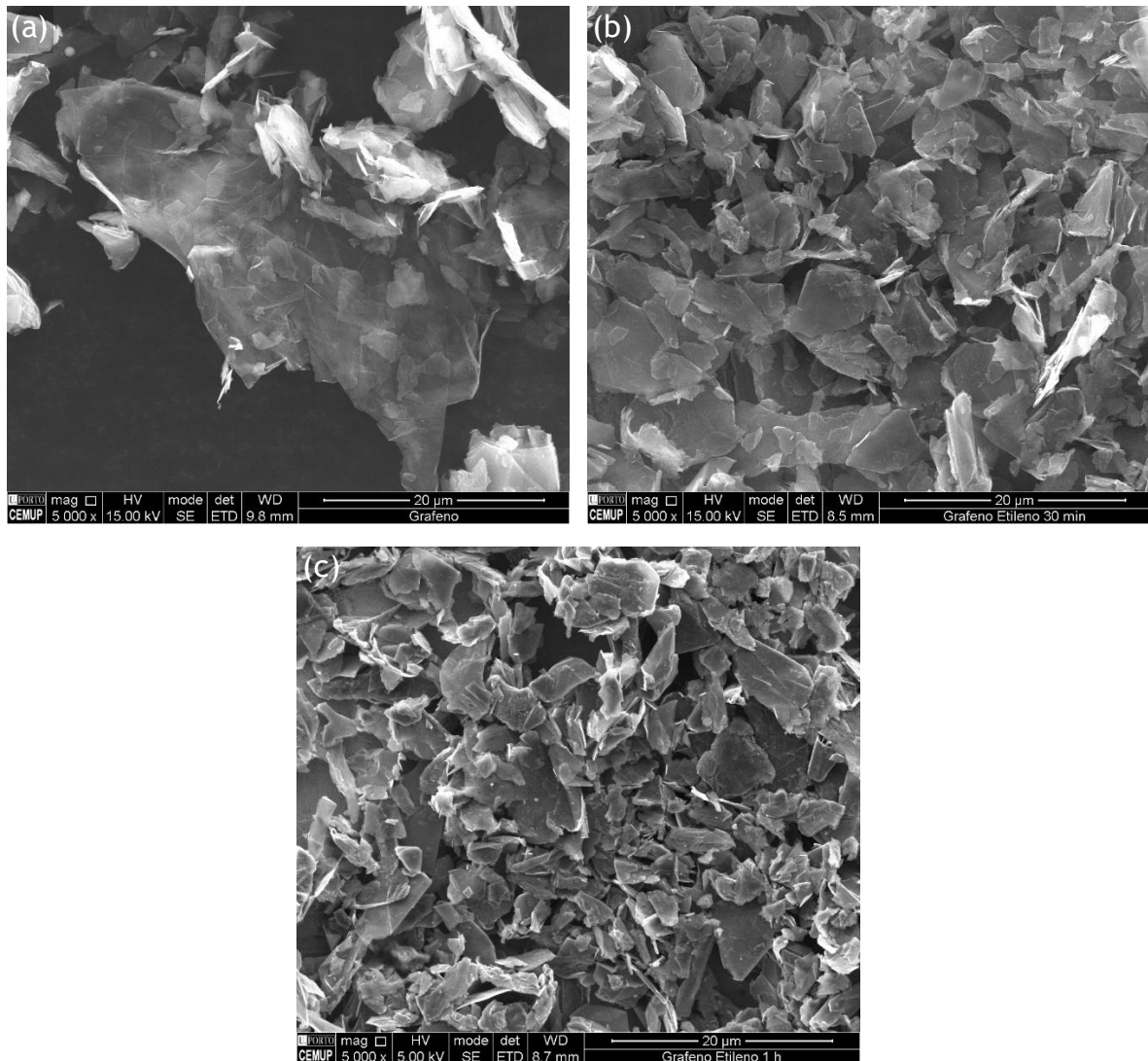
**Figura 41** - Imagens SEM das dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons: (a) estado inicial; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos.

Na figura 40, é visível uma dispersão homogênea do grafeno em etilenoglicol para ambos os tempos de dispersão, uma vez que se obtiveram soluções coloidais de cor preta, praticamente opacas. Isto significa que, aparentemente, as dispersões foram eficazes, no entanto, não é possível distingui-las dispersões, uma vez que ambas são idênticas.

Pela análise das imagens SEM da figura 41, é possível visualizar a exfoliação dos flocos de grafeno (figura 41 (a)), uma vez que as dispersões de 30 (figura 41 (b)) e 60 minutos (figura 41 (c)) apresentam aglomerados de grafeno de menores dimensões e melhor distribuídos ao longo do substrato. Em relação às duas dispersões de grafeno, é possível constatar que a dispersão de 60 minutos (figura 41 (c)) foi mais eficaz, uma vez que a dispersão de 30 minutos (figura 41 (b)) apresenta aglomerados de grafeno de maior dimensão e, grande parte da área analisada, nem

sequer contém partículas de grafeno, ou seja, são espaços vazios, o que significa que as folhas de grafeno se encontram num estado de aglomeração elevado.

A figura 42 apresenta imagens SEM das mesmas dispersões, mas com uma ampliação superior, sendo que a figura 42 (a) corresponde ao estado inicial do grafeno.

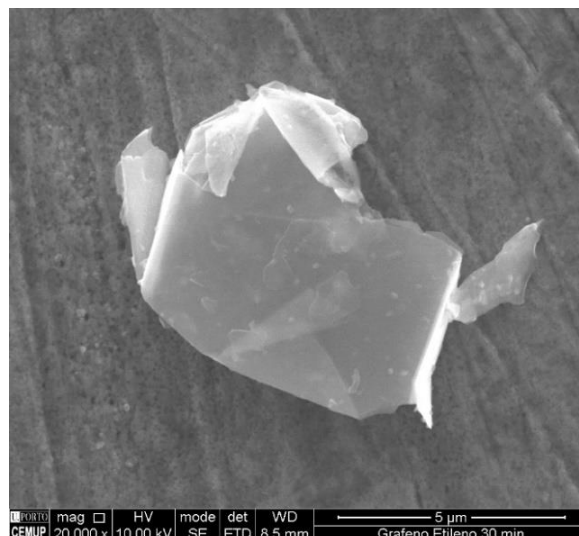


**Figura 42** - Imagens SEM das dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons: (a) estado inicial; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos.

Com esta ampliação, o fenómeno de exfoliação do grafeno é mais perceptível, uma vez que se observa facilmente a redução do tamanho dos aglomerados de grafeno ao longo do tempo de dispersão.

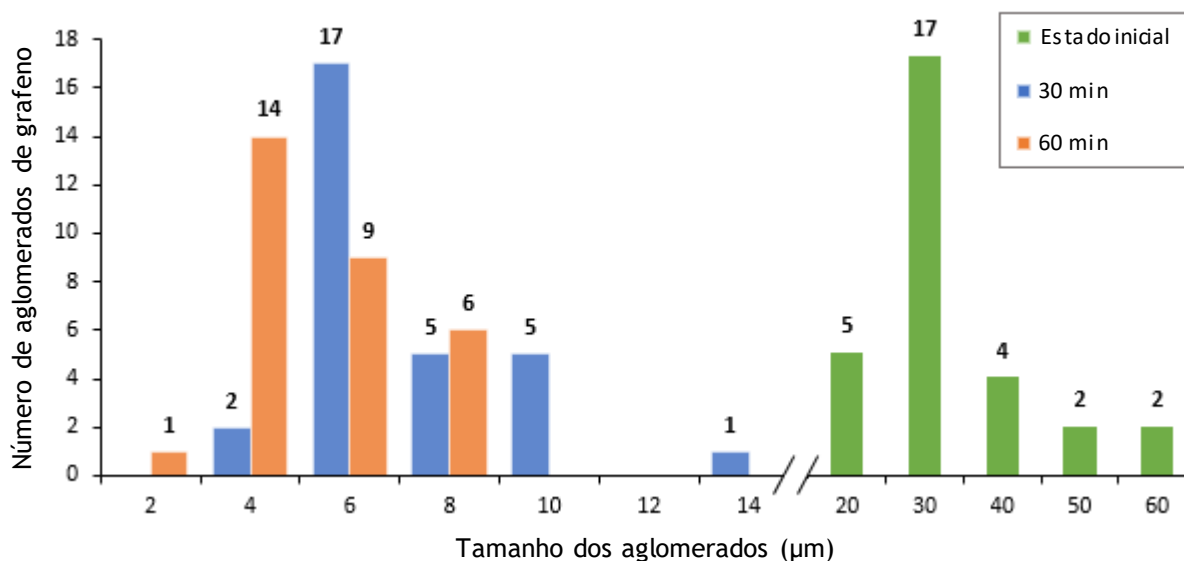
Ampliações superiores destas imagens SEM permitem visualizar as multicamadas de grafeno. A figura 43 apresenta uma imagem SEM onde são visíveis

as multicamadas de grafeno resultantes da dispersão de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons.



**Figura 43** - Multicamadas de grafeno, resultantes da dispersão de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante 30 minutos.

De modo a estudar o grau de exfoliação do grafeno ao longo do tempo de dispersão pelo banho de ultrassons, foi feito um estudo da evolução do tamanho dos aglomerados de grafeno, tal como foi feito para as dispersões de CNTs. Os dados referentes a este estudo encontram-se apresentados no gráfico da figura 44 e na tabela 9. O tamanho médio dos aglomerados de grafeno no estado inicial é de  $27 \pm 9 \mu\text{m}$ .



**Figura 44** - Evolução do tamanho dos aglomerados de grafeno ao longo do tempo de dispersão em etilenoglicol, pelo banho de ultrassons.



**Tabela 9** - Tamanho médio dos aglomerados de grafeno em função do tempo de dispersão.

Tempo (minutos)	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )
30	$6 \pm 4$
60	$4 \pm 2$

Através da análise destes dados, é possível verificar que há uma redução drástica no tamanho dos aglomerados de grafeno, comparando o tamanho médio do estado inicial ( $27 \pm 9 \mu\text{m}$ ) com os tamanhos obtidos após as dispersões (tabela 9). Além disso, no gráfico da figura 44, é visível uma maior quantidade de aglomerados de grafeno de tamanho reduzido (até  $4 \mu\text{m}$ ) para o tempo de dispersão de 60 minutos. Isto significa que o grau de exfoliação do grafeno e a diminuição do tamanho das partículas aumenta ao longo do tempo de dispersão. Assim, a teoria da exfoliação dos CNTs apresentada no artigo de Simões *et al.* [13], também se aplica ao grafeno.

De modo a estudar a estabilidade das dispersões, estas foram guardadas e armazenadas durante 1 mês, em repouso. A figura 45 apresenta uma fotografia do estado das dispersões após 1 mês do processo de dispersão.



**Figura 45** - Dispersões de grafeno em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante 30 (a) e 60 minutos (b), após 1 mês.

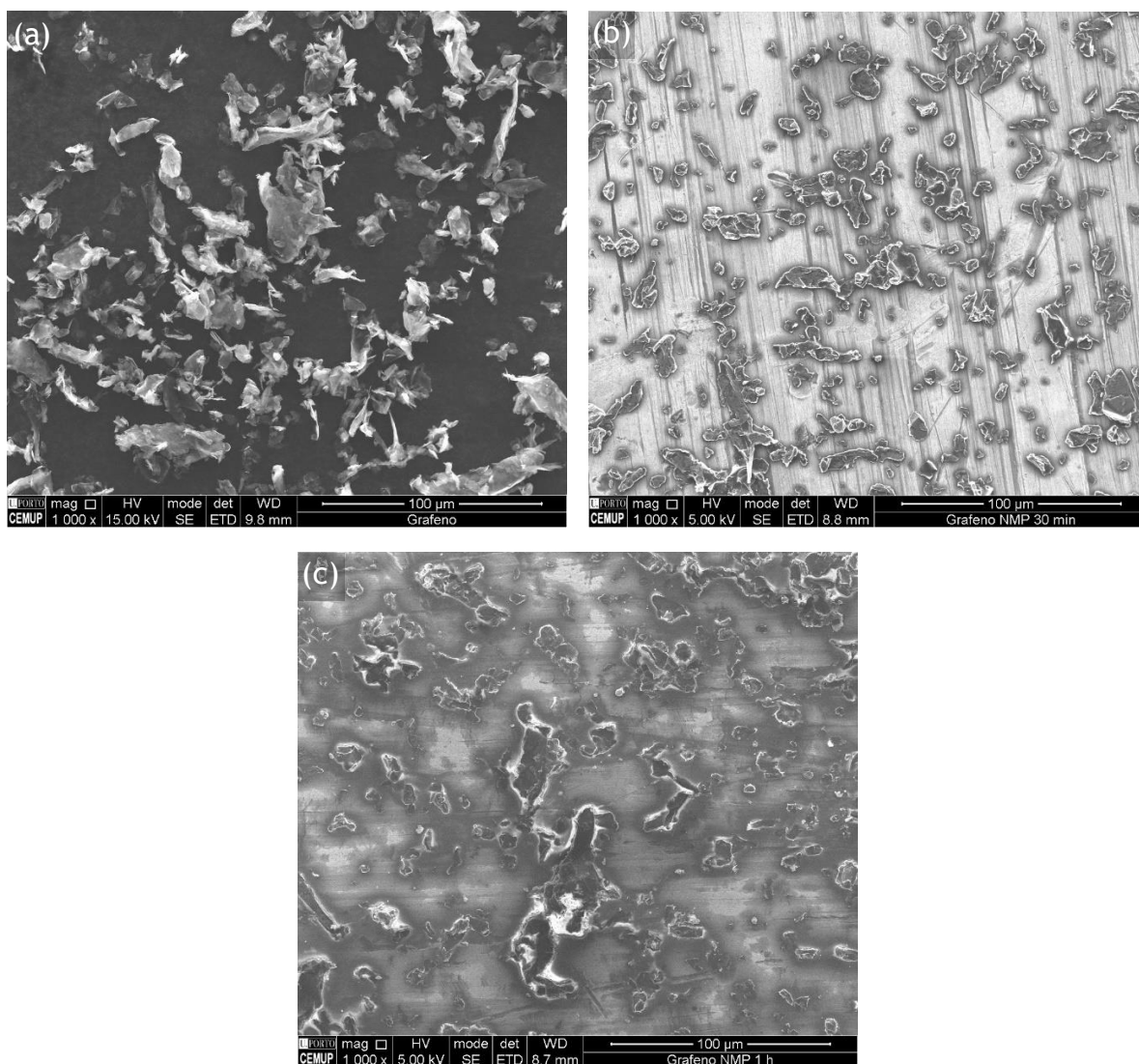
É possível verificar que nenhuma das dispersões se manteve estável ao longo do tempo, uma vez que as partículas de grafeno se encontram todas aglomeradas e sedimentadas na parte inferior do frasco.

Uma vez que no artigo de Hernandez *et al.* [29], os autores concluíram que os solventes com uma energia superficial idêntica à do grafeno apresentam dispersões mais estáveis, fez-se a dispersão de grafeno em NMP, um dos solventes utilizados no artigo [29]. A figura 46 apresenta uma fotografia das dispersões de grafeno em NMP pelo banho de ultrassons, durante 30 e 60 minutos. As respectivas imagens SEM

encontram-se na figura 47, sendo que a figura 47 (a) corresponde ao estado inicial do grafeno.



**Figura 46** - Dispersões do grafeno em NMP pelo banho de ultrassons, durante: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos.

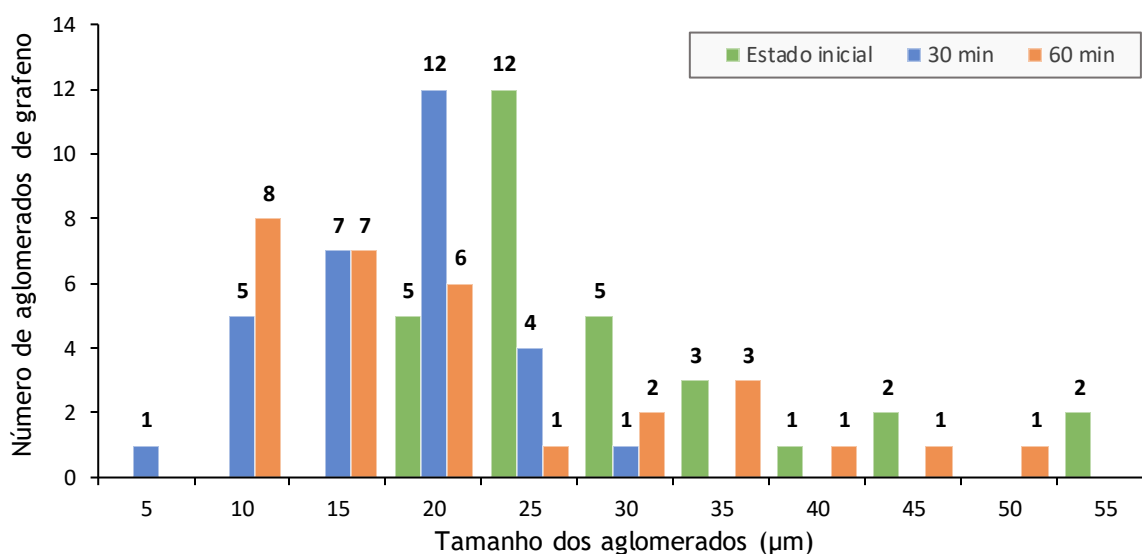


**Figura 47** - Imagens SEM das dispersões de grafeno em NMP, pelo banho de ultrassons: (a) estado inicial; (b) 30 minutos; (c) 60 minutos.

Pela análise da fotografia da figura 46, é possível verificar que a dispersão do grafeno em etilenoglicol é homogênea para ambos os tempos de dispersão, visto que as soluções coloidais apresentam uma cor preta e uniforme, sendo praticamente opacas.

Quanto às imagens SEM da figura 47, é facilmente visível a exfoliação do grafeno, uma vez que a dispersão de 30 minutos (figura 47 (b)) apresenta aglomerados de grafeno de menores dimensões e com uma distribuição mais uniforme ao longo do substrato, comparando com o estado inicial (figura 47 (a)). Por outro lado, a dispersão de 60 minutos (figura 47 (c)), aparenta ter aglomerados de grafeno de maiores dimensões. No entanto, é difícil de avaliar esta dispersão (figura 47 (c)), uma vez que se visualizam resíduos do solvente (NMP), que dificultam a análise da imagem. A presença destes resíduos, deve-se provavelmente, a uma má secagem da amostra na estufa, que não foi suficiente para evaporar todo o NMP. Ambas as dispersões (figura 47 (b)) e (figura 47 (c)), apresentam uma grande variação do tamanho dos aglomerados de grafeno, pelo que se deduz que o tempo de dispersão não foi suficiente para que ocorresse uma exfoliação uniforme.

Apesar da dificuldade na análise da dispersão de 60 minutos (figura 47 (c)), foi feito o estudo da evolução do tamanho dos aglomerados de grafeno ao longo do tempo de dispersão em NMP. Os dados referentes a este estudo encontram-se apresentados no gráfico da figura 48 e na tabela 10.



**Figura 48** - Evolução do tamanho dos aglomerados de grafeno ao longo do tempo de dispersão em NMP, pelo banho de ultrassons.

**Tabela 10** - Tamanho médio dos aglomerados de grafeno em função do tempo de dispersão.

Tempo (minutos)	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )
30	$15 \pm 6$
60	$19 \pm 11$

Através da análise destes dados, é possível observar que existe uma maior quantidade de aglomerados de grafeno de comprimento reduzido (até  $10 \mu\text{m}$ ) para a dispersão de 60 minutos, o que significa que com o aumento do tempo de dispersão a exfoliação do grafeno aumentou. Porém, esta mesma dispersão apresenta aglomerados de comprimento maior do que a dispersão de 30 minutos, o que leva a concluir que a exfoliação não foi suficiente. Comparando este gráfico, com o gráfico obtido anteriormente, na dispersão de grafeno em etilenoglicol (da figura 44), é possível constatar que a exfoliação para as dispersões em NMP não foi suficiente, uma vez que os comprimentos dos aglomerados de grafeno estão compreendidos entre 5 e  $50 \mu\text{m}$ , enquanto que para as dispersões em etilenoglicol os comprimentos variam entre 2 e  $14 \mu\text{m}$ .

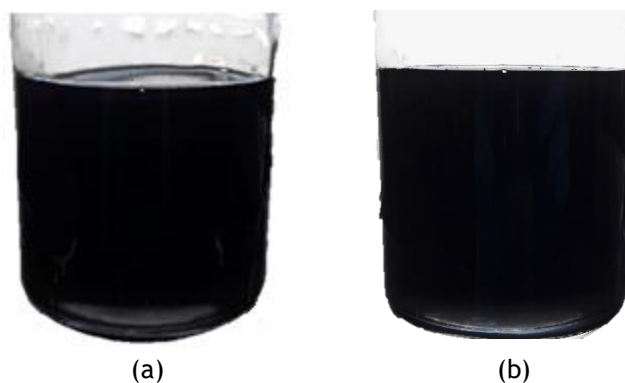
De modo a estudar a estabilidade das dispersões, estas foram guardadas e armazenadas durante 1 mês, em repouso. A figura 49 apresenta uma fotografia do estado das dispersões após 1 mês do processo de dispersão.



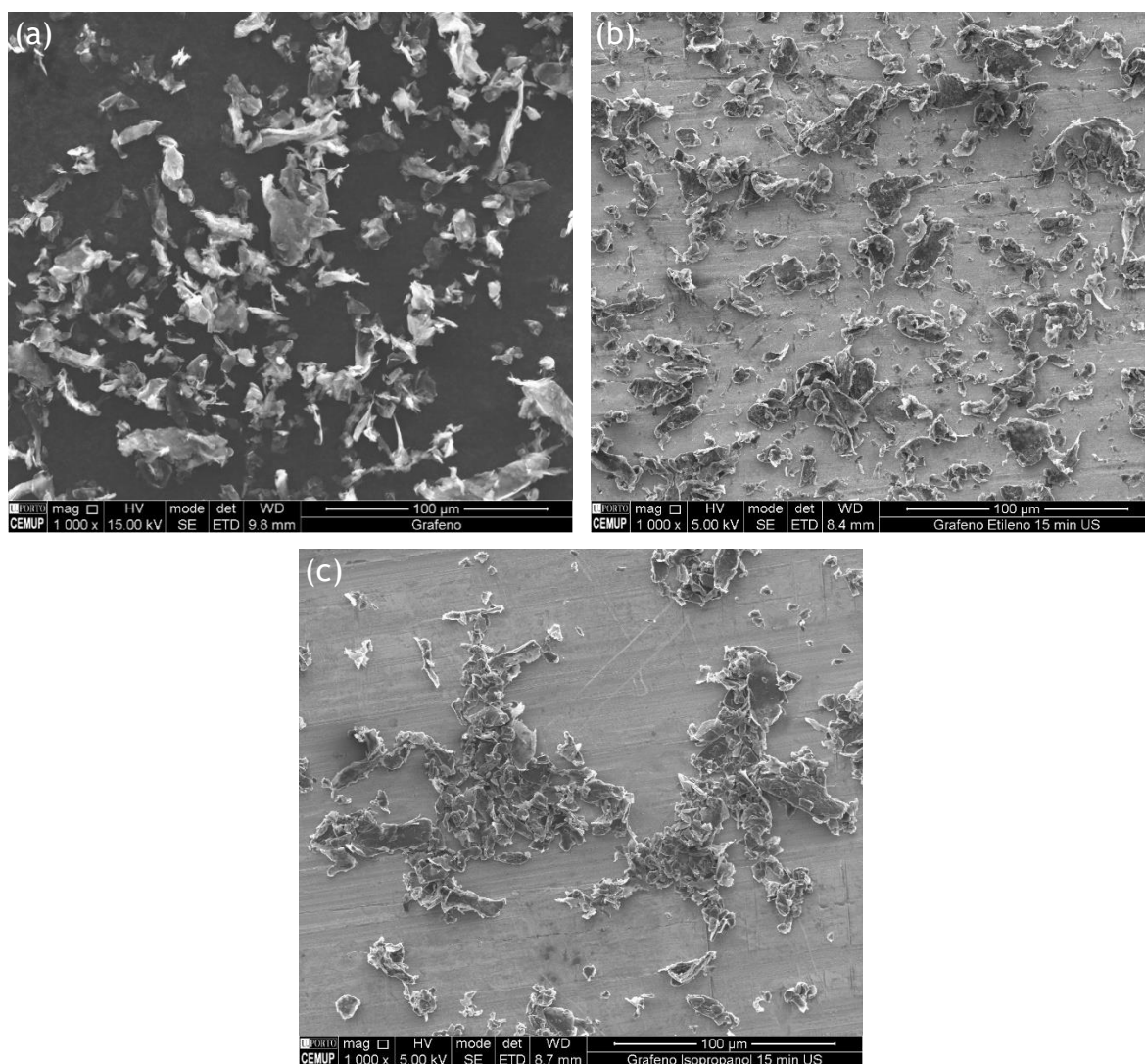
**Figura 49** - Dispersões de grafeno em NMP, pelo banho de ultrassons, durante 30 (a) e 60 minutos (b), após 1 mês.

É possível verificar que, após 1 mês, ambas as dispersões de grafeno em NMP não se mantiveram minimamente estáveis, não estando de acordo com a teoria apresentada no artigo de Hernandez *et al.* [29]. Isto pode ser explicado pela exfoliação insuficiente do grafeno verificada pelas imagens SEM e pelo estudo da evolução do comprimento máximo dos aglomerados de grafeno.

Foram também realizados ensaios de dispersão de grafeno por ultrassonicação durante 15 minutos, utilizando dois solventes: isopropanol e etilenoglicol. Estas dispersões encontram-se representadas na fotografia da figura 50 e as respectivas imagens SEM na figura 51.



**Figura 50** - Dispersões do grafeno após 15 minutos de ultrassonicação em: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol.



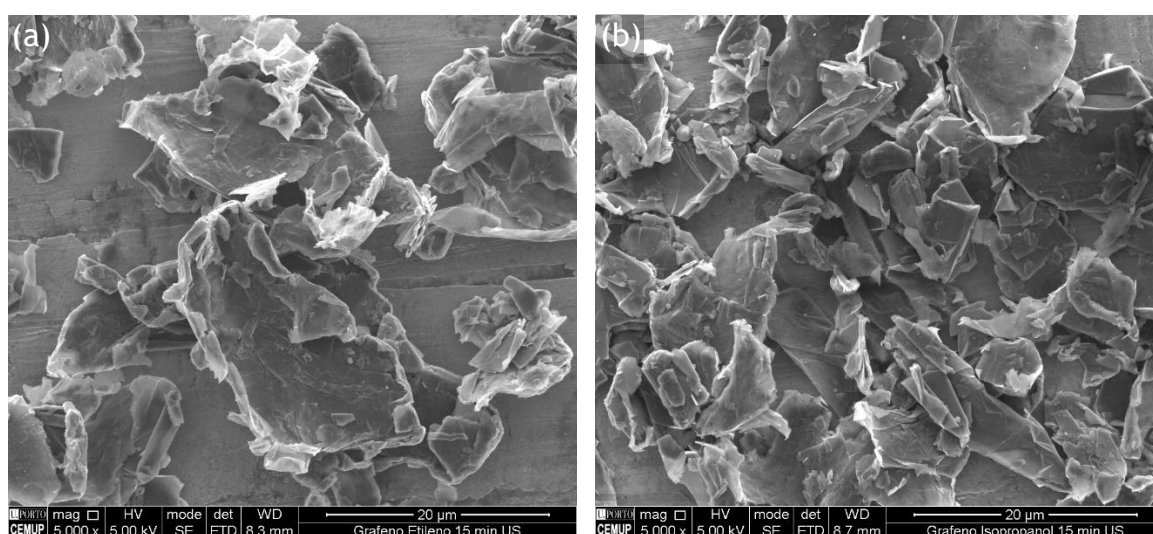
**Figura 51** - Imagens SEM das dispersões de grafeno por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) estado inicial; (b) etilenoglicol; (c) isopropanol.



Através da análise da fotografia da figura 50, é possível observar que a dispersão do grafeno obtida em ambos os solventes é homogênea, uma vez que ambas apresentam uma cor preta e uniforme, sendo totalmente opacas.

Pela análise das imagens SEM, é possível observar que as partículas de grafeno se encontram melhor distribuídas pelo substrato na dispersão em etilenoglicol (figura 51 (b)), comparando com o estado inicial (figura 51 (a)) e com a dispersão em isopropanol (figura (c)). Contudo, não é observada a exfoliação do grafeno na dispersão em etilenoglicol (figura 51 (b)), uma vez que o tamanho dos seus aglomerados praticamente não se altera em relação ao estado inicial (figura 51 (a)). Na dispersão em isopropanol (figura 51 (c)) é visível uma grande concentração de aglomerados de grafeno na zona central.

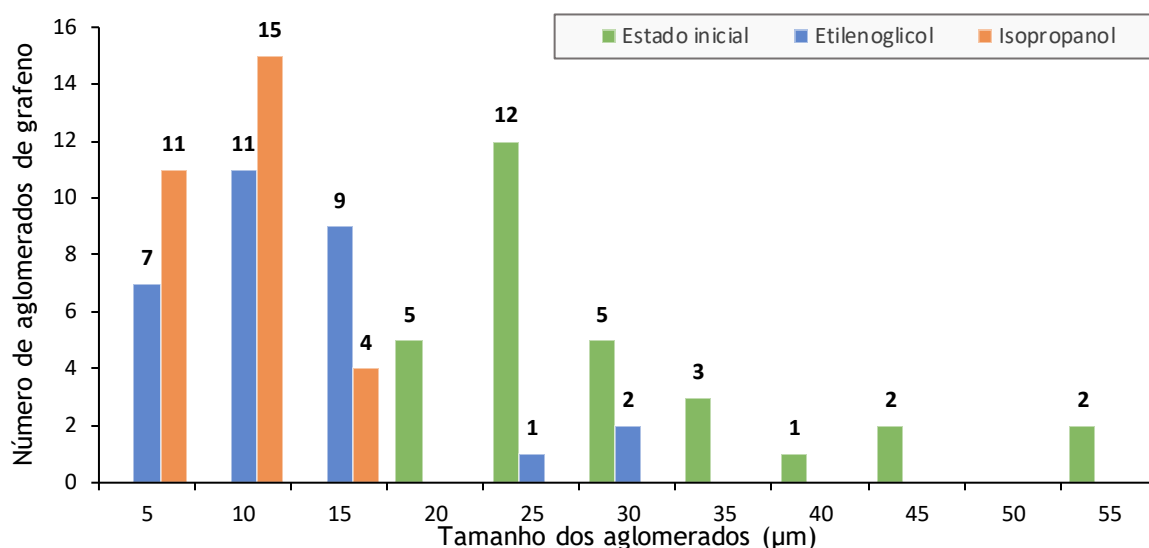
De modo a obter uma informação mais detalhada acerca da exfoliação do grafeno, é necessário visualizar as imagens SEM com uma ampliação mais elevada, que se encontram na figura 52.



**Figura 52** - Imagens SEM das dispersões de grafeno por ultrassonicação, durante 15 minutos: (a) etilenoglicol; (b) isopropanol.

Pela análise destas imagens SEM, constata-se que o tamanho dos aglomerados de grafeno é menor para a dispersão em isopropanol (figura 52 (b)), logo a exfoliação foi mais eficaz do que na dispersão em etilenoglicol.

Com o fim de analisar o grau de exfoliação do grafeno nos dois solventes, foi feito um estudo estatístico com as distribuições do tamanho dos aglomerados de grafeno para as dispersões em etilenoglicol e em isopropanol. Os resultados destes estudos encontram-se apresentados no gráfico da figura 53 e na tabela 11.



**Figura 53** - Distribuição do tamanho dos aglomerados de grafeno após os tratamentos de dispersão por ultrassonicação em etilenoglicol e em isopropanol.

**Tabela 11** - Tamanho médio dos aglomerados de grafeno para os respectivos solventes.

Solvente	Tamanho médio (µm)
Etilenoglicol	$11 \pm 7$
Isopropanol	$7 \pm 5$

É possível verificar que, a dispersão em isopropanol tem uma maior quantidade de aglomerados de grafeno com tamanhos reduzidos (até 10 µm), apresentando um tamanho máximo de cerca de 15 µm. Em contrapartida, a dispersão em etilenoglicol contem aglomerados com tamanhos próximos dos 30 µm, que é o dobro do comprimento máximo registado na dispersão em isopropanol. Comparando com o gráfico referente à dispersão do grafeno pelo banho de ultrassons em etilenoglicol e isopropanol (figura 44), é possível verificar que a dispersão de grafeno por ultrassonicação induz uma menor exfoliação no grafeno, uma vez que se obtêm aglomerados de grafeno de maiores dimensões. No entanto, é preciso considerar que o tempo de exposição do grafeno à energia ultrassónica pela técnica de ultrassonicação é inferior ao tempo utilizado no banho de ultrassons.

Os melhores resultados de dispersão de grafeno foram obtidos para a sua dispersão em etilenoglicol durante 60 minutos no banho de ultrassons. No que diz respeito à técnica de ultrassonicação, foi inconclusivo, uma vez que a dispersão em etilenoglicol aparentou ser a mais uniforme, no entanto a exfoliação foi mais eficiente para a dispersão em isopropanol.

## 4. CONCLUSÕES

As técnicas de dispersão e de funcionalização das nanopartículas à base de carbono são essenciais para a obtenção de um nanocompósito funcional, contudo é de extrema importância o controle das condições de dispersão, de modo a evitar a formação de defeitos na estrutura do nanomaterial que sejam prejudiciais para a aplicação pretendida.

Com este trabalho, é possível concluir que as condições utilizadas no processo de dispersão, nomeadamente o tipo de técnica, o solvente e o tempo utilizados na dispersão de nanopartículas à base de carbono, têm influência direta na qualidade das dispersões.

Apesar de não ter sido estudada a estabilidade das dispersões por ultrassonicação (devido aos processos de filtração), a dispersão de CNTs em isopropanol durante 15 minutos de ultrassonicação foi a que apresentou melhores resultados devido às seguintes razões:

- Apresenta aglomerados de CNTs de menores dimensões;
- Apresenta uma maior quantidade de CNTs de diâmetro externo reduzido;
- A distribuição dos CNTs ao longo do substrato é mais eficaz.

Porém, a dispersão de CNTs pelo banho de ultrassons em etilenoglicol durante 10 minutos, também aparenta ser de boa qualidade, uma vez que se manteve estável durante 1 mês.

Quanto ao grafeno, os resultados obtidos foram um pouco controversos, uma vez que se esperava atingir uma melhor dispersão em NMP, dada a semelhança das suas energias superficiais. Conclui-se que o tempo de dispersão utilizado não foi suficiente para induzir uma exfoliação eficiente do grafeno, devido à grande variação no tamanho dos seus aglomerados. A melhor dispersão do grafeno foi obtida para a sua dispersão em etilenoglicol pelo banho de ultrassons, durante 60 minutos, pelas seguintes razões:

- Apresenta aglomerados de grafeno de menores dimensões;
- Apresenta uma maior quantidade de aglomerados de grafeno de comprimento reduzido;
- A distribuição do grafeno ao longo do substrato é mais eficaz.



No entanto, esta dispersão demonstrou sinais negativos ao nível da estabilidade, uma vez que se verificou a sedimentação total do grafeno após 1 mês. Contudo, nenhuma das dispersões de grafeno se manteve estável.

Quanto aos métodos de dispersão, é possível concluir que a ultrassonicação é a técnica mais eficiente para dispersar CNTs. Além disso deduz-se que o banho de ultrassons é um processo mais destrutivo, uma vez que se verifica o aumento do diâmetro dos CNTs entre 10 e 15 minutos, possivelmente devido à ligação de CNTs destruídos. Por outro lado, no caso do grafeno, o banho de ultrassons demonstrou ser a técnica mais eficaz. No entanto, isto pode ser explicado pelo tempo reduzido de dispersão pelo método de ultrassonicação.

## 5. TRABALHOS FUTUROS

De modo a elaborar uma análise mais profunda das dispersões das nanopartículas à base de carbono, sugere-se a realização de outras técnicas de funcionalização física e química, que permitam comparar a estabilidade entre as diferentes metodologias de dispersão.

Além disso, propõe-se estudar a dispersão dos CNTs em NMP, de modo a identificar as melhores condições para a obtenção de uma dispersão estável. Quanto à dispersão do grafeno em NMP, sugere-se a utilização de tempos de dispersão superiores a 60 minutos pelo banho de ultrassons, de modo a promover uma exfoliação suficiente para assegurar a estabilidade da dispersão. Também seria interessante dispersar grafeno em NMP pelo método de ultrassonicação.

A nível das técnicas de caracterização, sugere-se a realização da espectroscopia *Raman*, TEM e HRTEM, de modo a avaliar a presença de defeitos.

Relativamente ao procedimento experimental, sugere-se a realização de um processo de centrifugação após cada dispersão, de modo a remover os aglomerados de maiores dimensões e eventuais impurezas resultantes do método de produção das nanopartículas à base de carbono, otimizando assim os resultados. Além disso é aconselhável a utilização de substratos de quartzo ou de vidro, de modo a evitar possíveis interações entre as nanopartículas à base de carbono e o substrato. Também deve ser feito o ensaio de Tyndal, de modo a visualizar a exfoliação nanométrica das nanopartículas à base de carbono.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mathur, R.B., Singh, B.P., Pande, S. (2016) *Carbon Nanomaterials: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. CRC Press.
- [2] Tserpes, K.I., Silvestre, N. (2013) *Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites*. Springer International Publishing.
- [3] Agarwal, A., Bakshi, S.R., Lahiri, D. (2016) *Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites*. CRC Press.
- [4] Ma, P.-C., Siddiqui, N.A., Marom, G., Kim, J.-K. (2010) *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **41**(10): p. 1345-1367.
- [5] Vaisman, L., Wagner, H.D., Marom, G. (2006) *The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes*. *Advances in Colloid and Interface Science*, **128-130**: p. 37-46.
- [6] Ferreira, F.V., De Simone Cividanes, L., Brito, F.S., de Menezes, B.R.C., Franceschi, W., Simonetti, E.A.N., Thim, G.P. (2016) *Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes: A Review*. Springer International Publishing.
- [7] Al-Hamadani, Y.A.J., Chu, K.H., Son, A., Heo, J., Her, N., Jang, M., Park, C.M., Yoon, Y. (2015) *Stabilization and dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solutions: A review*. *Separation and Purification Technology*, **156**: p. 861-874.
- [8] Sattler, K.D. (2016) *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds*. CRC Press.
- [9] Chung, D.D.L., Chung, D. (2012) *Carbon Fiber Composites*. Elsevier Science.
- [10] Acik, M., Chabal, Y.J. (2011) *Nature of Graphene Edges: A Review*. *Japanese Journal of Applied Physics*, **50**.
- [11] Aliofkhazraei, M., Ali, N., Milne, W.I., Ozkan, C.S., Mitura, S., Gervasoni, J.L. (2016) *Graphene Science Handbook: Fabrication Methods*. CRC Press.
- [12] Reilly, R.M. (2007) *Carbon Nanotubes: Potential Benefits and Risks of Nanotechnology in Nuclear Medicine*. *The Journal of Nuclear Medicine*, **48**.
- [13] Visakh, P., Hajipour, A. (2016) *Nanomaterials and Nanocomposites: Zero-to Three-Dimensional Materials and Their Composites*. John Wiley & Sons.

- [14] Han, Z., Fina, A. (2010) *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science, **36**(7): p. 914-944.
- [15] Grobert, N. (2006) *Carbon nanotubes - becoming clean*. Materials Today, **10**(1-2): p. 28-35.
- [16] Müller, T.J.J., Bunz, U.H.F. (2007) *Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications*. Wiley.
- [17] Huang, Y.Y., Terentjev, E.M. (2012) *Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties*. Polymers.
- [18] Simões, S., Viana, F., Reis, M.A.L., Vieira, M.F. (2015) *Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al-CNTs nanocomposites*. Composite Structures, **126**: p. 114-122.
- [19] Suarez, S., Lasserre, F., Prat, O., Mücklich, F. (2014) *Processing and interfacial reaction evaluation in MWCNT/Ni composites*. Physica Status Solidi (a), **211**(7): p. 1555-1561.
- [20] Liu, F., Zhang, X., Cheng, J., Tu, J., Kong, F., Huang, W., Chen, C. (2003) *Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior*. Carbon, **41**(13): p. 2527-2532.
- [21] Camponeschi, E.L., Technology, G.I.o. (2007) *Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Based Composites*. Georgia Institute of Technology.
- [22] Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsis, I., Galiotis, C. (2008) *Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes*. Carbon, **46**(6): p. 833-840.
- [23] Jeongwoo, L., Myunghun, K., Chang Kook, H., Sang Eun, S. (2007) *Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon nanotubes in various nonpolar and polar solvents*. Measurement Science and Technology, **18**(12): p. 3707.
- [24] Zhang, X., Sreekumar, T.V., Liu, T., Kumar, S. (2004) *Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films*. The Journal of Physical Chemistry B, **108**(42): p. 16435-16440.
- [25] Rosca, I.D., Watari, F., Uo, M., Akasaka, T. (2005) *Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid*. Carbon, **43**(15): p. 3124-3131.

- [26] Bilalis, P., Katsigiannopoulos, D., Avgeropoulos, A., Sakellariou, G. (2014) *Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymers*. RSC Advances, **4**(6): p. 2911-2934.
- [27] Parveen, S., Rana, S., Fanguero, R., Paiva, M.C. (2016) *Characterizing dispersion and long term stability of concentrated carbon nanotube aqueous suspensions for fabricating ductile cementitious composites*. Powder Technology, **307**: p. 1-9.
- [28] Knieke, C., Berger, A., Voigt, M., Taylor, R.N.K., Röhl, J., Peukert, W. (2010) *Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination*. Carbon, **48**(11): p. 3196-3204.
- [29] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T., Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C., Coleman, J.N. (2008) *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nat Nano, **3**(9): p. 563-568.
- [30] Teng, C., Xie, D., Wang, J., Yang, Z., Ren, G., Zhu, Y. (2017) *Ultrahigh Conductive Graphene Paper Based on Ball-Milling Exfoliated Graphene*. Advanced Functional Materials, **27**(20).
- [31] Zhang, X., Coleman, A.C., Katsonis, N., Browne, W.R., van Wees, B.J., Feringa, B.L. (2010) *Dispersion of graphene in ethanol using a simple solvent exchange method*. Chemical Communications, **46**(40): p. 7539-7541.
- [32] Johnson, D.W., Dobson, B.P., Coleman, K.S. (2015) *A manufacturing perspective on graphene dispersions*. Current Opinion in Colloid & Interface Science, **20**(5-6): p. 367-382.
- [33] Stankovich, S., Piner, R.D., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S. (2006) *Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets*. Carbon, **44**(15): p. 3342-3347.
- [34] Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D. (2008) *Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*. Langmuir, **24**(19): p. 10560-10564.
- [35] Mohan, V.B., Brown, R., Jayaraman, K., Bhattacharyya, D. (2014) *Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity*. Materials Science and Engineering: B, **193**: p. 49-60.

- [36] Pu, N.-W., Wang, C.-A., Liu, Y.-M., Sung, Y., Wang, D.-S., Ger, M.-D. (2011) *Dispersion of graphene in aqueous solutions with different types of surfactants and the production of graphene films by spray or drop coating*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, **43**(1): p. 140-146.
- [37] Composites, F. (2002-2014) *Carbon Nanotubes Details - Description*. 2002-2014 [cited Access 15/04/2017]; Available from: <http://www.fibermxcomposites.com/shop/multiwall-carbon-nanotubes-br-200-br-packed-in-50-lt-container-p-649.html>.
- [38] Supermarket, G. (2009-2017) *Graphene Nanopowder: 60 nm Flakes- 25 g*. 2009-2017 [cited Access 23/04/2017]; Available from: <https://graphene-supermarket.com/Graphene-Nanopowder-60-nm-Flakes-25-g-SKU-NP-FL4-25G.html?printable=Y>.
- [39] Xu, Z., Buehler, M.J. (2010) *Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study*. Journal of Physics: Condensed Matter, **22**(48): p. 485301.